



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

**Synthesis of Si-Cu composite electrodes
for enhancing electro-chemical
performance of Lithium Ion Battery**

리튬 이온 배터리의 전기화학적 특성 향상을 위한
금속-실리콘 복합제 음극재의 합성

2018년 7월

서울대학교 대학원

재료공학부

권성우

Synthesis of Si-Cu composite electrodes for enhancing electro-chemical performance of Lithium Ion Battery

지도교수 홍 성 현

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2018년 7월

서울대학교 대학원
재료공학부
권성우

권성우의 석사 학위논문을 인준함
2018년 7월

위 원 장 박 병 우 (인)

부위원장 홍 성 현 (인)

위 원 이 경 우 (인)

초록

**Synthesis of Si-Cu composite
electrodes for enhancing electro-chemical
performance of Lithium Ion Battery**

Seongwoo Kwon

Department of Material Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

휴대용 전자 기기, 전기 차, 재생 가능한 에너지 저장 장치의 수요가 높아짐에 따라, 이에 필수적으로 사용되는 리튬 이차 전지와 관련하여 높은 에너지 밀도와 용량, 안정적인 수명 특성을 얻기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 현재 상용화되어 있는 흑연은 재료 자체의 낮은 이론 용량 (372

mAh g⁻¹) 때문에 고 용량, 고출력 배터리 적용에 만족할 만한 성능을 보일 수 없다는 한계를 갖고 있다.

이에 따라 실리콘 (Si), 게르마늄 (Ge) 과 같이 alloying mechanism을 통해 리튬과 반응하는 물질들이 높은 이론 용량으로 인해 리튬 이차 전지의 음극재로 주목 받고 있다. 이 중 Si는 연구된 바 있는 리튬 이차 전지의 음극재 중 가장 높은 이론 용량 (3579 mAh g⁻¹) 을 갖고 있을 뿐만 아니라 상대적으로 낮은 반응 전위 (~0.4 V vs. Li⁺/Li), 친환경적이고 많은 양이 매장되어 있다는 장점을 갖고 있다. 이러한 장점들에도 불구하고, Si 기반의 리튬 이차 전지용 음극재는 리튬과의 반응 도중 300 %에 달하는 부피 팽창과 solid electrolyte interphase (SEI) layer의 불안정성을 보인다. 이는 낮은 수명 특성과 전기 전도도로 이어져 Si 기반의 리튬 이차 전지용 음극재는 상업적 적용에 적합하지 않다.

위와 같은 Si 기반 음극재의 문제를 해결하기 위한 다양한 방법들이 제안된 바 있다. 나노 분말, 나노 와이어 그리고

나노 튜브 등의 Si 나노 구조 등이 설계되어 보고되었다. 이는 Si의 나노화를 통하여 Si의 부피팽창으로 인한 fracture를 줄일 수 있을 뿐만 아니라 리튬과의 반응 도중 Si의 kinetic을 가속할 수 있기 때문이다. 다양한 Si의 구조 중, 3차원 다공성 Si구조 기반 음극재는 균일한 동공과 두께를 조절할 수 있다는 특성으로 인해 Si의 부피 팽창을 수용할 수 있고 리튬 이온의 확산 경로를 짧게 할 수 있다는 장점을 갖고 있으며, 결과적으로 해당 음극재의 수명 특성 및 고 전류 특성이 향상될 수 있다. 3차원 다공성 Si를 합성하기 위한 다양한 방법들이 보고된 바 있으며, 대표적으로 metal-assisted chemical etching (MACE) 법과 magnesiothermic reduction 법이 있다.

Si의 과다한 양의 SEI layer의 형성을 제어하기 위해서 Si 기반 물질과 전해액의 접촉을 제어하는 방법을 주로 사용한다. 카본 코팅 또는 복합제는 음극재의 전기전도도를 향상시킬 뿐만 아니라 전해액과의 접촉을 막아 과다 SEI layer의 형성을

제한한다. 하지만, 카본 코팅된 Si 음극재 또는 Si-카본 복합재 음극재의 카본 물질은 리튬과의 반응에 참여하여 cycling 중에 리튬 이온이 amorphous carbon에 갇혀 낮은 초기 효율을 보인다는 문제점을 갖고 있다. Si-metal alloy는 이러한 문제를 해결하기 위하여 inactive layer를 Si 기반 음극재에 도입하였다. Inactive한 합금을 Si 기반 음극재에 적용하는 것은 Si의 부피 팽창을 억제하고, 전기전도도를 향상 시키는 데 도움을 준다. Milling, 환원법, arc melting, spray drying 등등의 다양한 방법들이 이미 이러한 문제를 해결하기 위한 방법들로 적용된 바 있다.

이번 연구에서 우리는 다공성 Si와 구리 (Cu)의 복합재를 합성하였다. 다공성 Si는 각각 마이크로 크기 Si에 MACE 법을 적용하고, SiO₂ 구체에 magnesiothermic reduction 법을 적용하여 합성하였다. MACE법으로 합성한 다공성 Si는 높은 tap density와 그 크기로 인하여 높은 초기 효율을 보이며, magnesiothermic reduction 법으로 합성한 다공성 Si는 meso-

porosity로 인하여 Si와 Cu가 균일하게 분포되어 있는 특성을 띈다. 졸겔법과 무전해 도금법이 Si-Cu 복합제의 형성을 위하여 활용되었다. 졸겔법이 Cu 입자를 Si에 합성 시키는데 가장 쉬운 방법 중 하나라면, 무전해 도금법은 Pd activation sites로 인하여 Cu가 균일하게 분포될 수 있도록 해준다. 위와 같은 방법으로 합성된 다공성 Si-Cu 복합제는 높은 초기 효율, 고 전류 특성 및 수명 특성을 보인다. MACE법으로 합성한 Si에 Cu를 더한 복합제 음극재는 100 mA g⁻¹의 전류에서 100 사이클 동안 1500 mAh g⁻¹이상의 용량을 보이며, magnesiothermic reduction법으로 합성한 Si에 Cu를 더한 복합제 음극재는 1000 mA g⁻¹의 전류에서 200 사이클 동안 1568 mAh g⁻¹ 이상의 용량을 보였다.

주 요 어 : 리튬이온전지, 실리콘, 음극재, 복합제(composite), 합금, 금속 보조 화학적 에칭, 마그네슘 열환원, 무전해 도금법
학번 : 2016-20766

Table of Contents

초록.....	I
목차.....	VI
List of Figures and Tables	IX
Chapter1. 서론.....	1
1.1. 리튬이온전지	1
1.1.1. 리튬이온전지의 원리	6
1.1.2. 리튬이온전지 음극 반쪽 셀 전극의 구성	9
1.2. Si 음극 활물질	16
1.2.1. Si 음극 활물질의 특성	16
1.3. Si 음극재 연구 현황	17
1.4. 연구 목적	20
Chapter 2. 실험 방법.....	22
2.1. 음극 활물질 합성	22

2.1.1. 다공성 Si 합성	22
2.1.2. 구리 (Cu) 복합제 합성	26
2.2. 전극 제작, 분석 및 전기화학 특성 평가	29
2.2.1. 활물질 분석	29
2.2.2. 전극의 제작	29
2.2.3. 전기화학 특성 평가	30
2.2.4. 전극의 분석	30
Chapter 3. 결과 및 고찰	32
3.1. MACE:Si-Cu composite	32
3.1.1. Metal assisted chemical etching	33
3.1.2. 구리 (Cu) 전구체의 선택 및 농도 선택	38
3.1.3. 전기화학 특성 평가	46
3.2. MesoSi-Cu composite	51
3.2.1. Magnesiothermic reduction	52
3.2.2. 졸겔법 (sol-gel method)	55
3.2.3. 무전해 도금법 (electroless deposition)	59

3.2.4. 전기화학 특성 평가	67
Chapter 4. 결론.....	72
참고문헌.....	75
Abstract.....	82

List of Figures and Tables

Figures

- Figure 1.1** 리튬이온전지용 음극재 별 이론 용량
- Figure 1.2** 리튬이온전지 구성도
- Figure 1.3** 리튬이온전지 음극재의 주요 반응 원리
- Figure 2.1** Metal assisted chemical etching 법
- Figure 2.2** Magnesiothermic reduction 법
- Figure 2.3** 졸겔법을 이용한 Cu 입자 합성
- Figure 2.4** 무전해 도금법을 이용한 Cu 입자 합성
- Figure 3.1** MACE:Si의 조건 별 SEM image
- Figure 3.2** MACE:Si의 물질 분석 (a) XRD pattern, (b) BET analysis
- Figure 3.3** Micro 크기의 Si와 MACE:Si의 cycle test
- Figure 3.4** Cu 전구체 별 counter ion의 특성
- Figure 3.5** 전구체 별 MACE:Si-Cu 복합체의 SEM image
- Figure 3.6** 전구체 별 MACE:Si-Cu 복합체의 전기화학 특성 평가 (a) cycle test, (b) 1st cycle의 galvanostatic profile
- Figure 3.7** Cu의 농도에 따른 MACE:Si-Cu 복합체의 SEM image

- Figure 3.8** Cu의 농도에 따른 MACE:Si-Cu 복합제의 전기화학 특성 평가 (a) cycle test, (b) 1st cycle of galvanostatic profile
- Figure 3.9** MACE:Si-Cu 복합제의 XRD 분석 (a) Cu 전구체 별 XRD, (b) 각각의 Cu의 농도에 따른 XRD, (c) BET analysis
- Figure 3.10** MACE:Si-Cu 복합제의 전기화학 특성 평가(a) cycle test, (b) rate performance, (c) EIS analysis
- Figure 3.11** MACE:Si-Cu 복합제의 cycle test 이후 활물질의 SEM image (a) MACE:Si. (b) 졸겔법으로 합성한 MACE:Si-Cu (c) 카본 코팅된 MACE:Si-Cu
- Figure 3.12** Magnesiothermic reduction 법. (a) 환원에 사용된 실리카 (SiO_2), (b) mesoSi의 SEM image, (c) mesoSi의 TEM image
- Figure 3.13** mesoSi의 물질 분석 (a) XRD pattern, (b) BET analysis
- Figure 3.14** 졸겔법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제. (a) XRD pattern, (b) 조성 별 SEM, SEM EDS analysis
- Figure 3.15** 졸겔법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제의 TEM 분석 (a) TEM EDS, (b) FIB 시편의 TEM EDS
- Figure 3.16** 잘못된 조성의 무전해 도금법으로 합성된 mesoSi-Cu 복합제의 SEM, SEM EDS signal
- Figure 3.17** Pd의 양에 따른 activated Si의 SEM EDS analysis
- Figure 3.18** 무전해 도금법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제 (a) XRD pattern, (b) SEM image, SEM EDS analysis

- Figure 3.19** 무전해 도금법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제의 TEM analysis (a) TEM EDS, (b) FIB 시편의 TEM EDS, (c) TEM diffraction pattern analysis
- Figure 3.20** mesoSi-Cu 복합제의 물질 분석 (a) BET analysis, (b) XRD pattern
- Figure 3.21** mesoSi-Cu 복합제의 전기화학 특성 평가 (a) Cu의 농도 별 cycle test, (b) 합성 방법에 따른 cycle test, (c) rate performance
- Figure 3.23** mesoSi-Cu 복합제의 EIS 분석 (a) mesoSi, mesoSi-Cu 복합제, carbon-코팅된 mesoSi의 Nyquist plot, (b) mesoSi-Cu 복합제의 cycle test 전, 5번째, 200번째 사이클 후의 Nyquist plot.
- Figure 3.23** mesoSi-Cu 복합제의 cycle test 이후 활물질의 SEM image

Tables

Table 1.1 Si 음극재의 주요 연구 현황

Table 3.1 무전해 도금법에 사용되는 각 agents의 역할과
그 양

Chapter 1. 서론

1.1. 리튬이온전지

리튬이온전지는 스마트폰, 노트북 등의 휴대용 전자기기에 이미 상용화되어 있으며, 내연 엔진과 배터리 엔진을 동시에 장착하는 하이브리드 자동차에도 이미 활용되고 있다. 친환경 에너지 저장 시스템 및 배터리 엔진만 사용하는 전기 자동차에 사용될 리튬이온전지에는 향상된 에너지 밀도, 용량 및 안정적인 수명 특성이 요구된다. 현재 상용화되어 있는 리튬이온전지의 음극재로는 흑연이 있는데, 흑연은 리튬과 낮은 반응 전위 ($\sim 0.25 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)를 가질 뿐만 아니라 리튬과의 충/방전 반응 원리로 인해 결정구조가 매우 안정적이어서 수명 특성이 다른 음극재에 비해 월등하다는 장점을 갖고 있다. 그럼에도 불구하고, 재료 자체의 낮은 이론 용량 (372

mAh g⁻¹)과 리튬 이온이 구조 내에 갇히는 현상으로 인해 용량 및 반응 효율이 낮아 고용량, 고출력 배터리 적용에 만족할 만한 성능을 보일 수 없다는 한계를 갖고 있다. [1]

이에 따라 실리콘 (Si), 게르마늄 (Ge)과 같이 alloying mechanism을 통해 리튬과 반응하는 물질들이 높은 이론 용량으로 인해 리튬이온전지의 차세대 음극재로 주목 받고 있다. 이중 Si는 연구된 바 있는 리튬이온전지의 음극재 중 가장 높은 이론 용량 (3579 mAh g⁻¹) 을 갖고 있을 뿐만 아니라 상대적으로 낮은 반응 전위 (~0.4 V vs. Li⁺/Li), 친환경적이고 많은 양이 매장되어 있다는 장점을 갖고 있다. [2,3] 이러한 장점 들에도 불구하고, Si 기반의 리튬이온전지용 음극재는 리튬과의 반응 도중 300 %에 달하는 부피 팽창과 solid electrolyte interphase (SEI) layer의 불안정성을 보인다. 이는 낮은 수명 특성 과 전기 전도도로 이어져 Si 기반의 리튬이온전지용 음극재는

상업적 적용에 적합하지 않다. [4-6]이와 같은 Si 기반 음극재의 문제를 해결하기 위한 방법에는 대표적으로 두 가지 방법이 제시되어 있다. 첫째로, Si의 부피 팽창을 수용할 수 있으며, 리튬과의 반응 중 Si의 kinetic을 가속할 수 있는 다양한 Si 나노구조를 설계하는 방법이다. [7-12] 이 중 3차원 다공성 Si 나노 구조 기반 음극재는 균일한 동공과 두께를 조절할 수 있다는 특성으로 인해 Si의 부피 팽창을 수용할 수 있고 리튬 이온의 확산 경로를 짧게 할 수 있다는 장점을 갖고 있다. [12-16] 둘째로, 카본 등 전기 전도도가 높거나 구조적 안정성이 높은 물질로 Si와 전해액의 접촉을 제어하는 방법이다. [17-23] 카본의 경우 Si를 코팅하거나, Si와 복합제를 형성하는 방식으로 Si 기반 음극재의 전기전도도를 향상시키고 부피 팽창을 억제할 뿐만 아니라, 전해액과의 접촉을 막아 과다 SEI layer의 형성을 제한한다. 하지만, 카본을 코팅 또는 복합제의 재료로 사용하는 경우 카본 물질이 리튬과의 반응에

참여하여 충/방전 중에 리튬 이온이 amorphous carbon에 갇혀 낮은 초기 효율을 보인다는 문제점을 갖고 있다. Inactive한 금속들을 Si 기반 음극재에 적용하는 것은 Si의 부피 팽창을 억제하고, 전기전도도를 향상 시키는 데 도움을 준다. [22]

본 연구에서는 다공성 Si와 구리 (Cu)의 복합제를 합성하였다. 다공성 Si는 inert한 금속이 잘 들어갈 수 있는 공간을 제공할 수 있도록 metal assisted chemical etching 법과 magnesiothermic reduction 법으로 합성하였고, 졸겔법과 무전해 도금법을 이용하여 Cu 입자를 합성하여 Si-Cu 복합제 음극재를 합성하였다. 위와 같은 방법으로 합성된 다공성 Si-Cu 복합제는 높은 초기 효율, 고 전류 특성 및 수명 특성을 보인다.

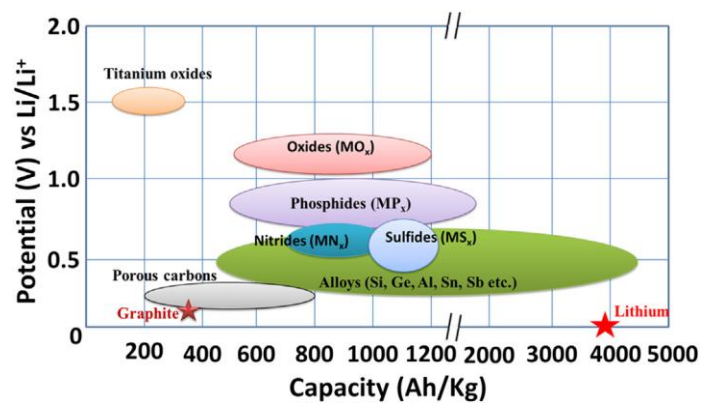


Figure 1.1 리튬이온전지용 음극재 별 이론 용량

1.1.1. 리튬이온전지의 원리

그림 1.2는 리튬이온전지의 구성도이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 양극과 음극 사이에 분리막이 존재하여 물질이 직접적으로 반응하지 않으며, 전해질을 통하여 이온이 양극과 음극 사이를 이동할 수 있으며, 외부 회로를 통하여 전자가 이동하는 전기화학적 반응으로 구동한다. 이 때 전자는 양극재와 음극재의 전위차에 의해 형성되는 기전력에 의하여 이동하며 화학에너지가 전기화학적 산화, 환원 반응에 의해 전기에너지로 변환되는 반응을 보이는데, 이를 충/방전이라 한다. 방전 (discharge)반응 시 음극에서 양극으로 전자가 이동하며, 충전 (charge)반응 시 양극에서 전자가 이동한다. 현재 상용화된 리튬이온전지에 사용되는 물질인 LiCoO_2 와 흑연을 각각 양극재와 음극재로 예를 들어 각각의 반응을 다음과 같이 표현할 수 있다.

방전

양극: $2 \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow 2\text{LiCoO}_2$ (환원 반응)

음극: $\text{LiC}_6 \rightarrow 6 \text{C} + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ (산화 반응)

충전

양극: $2 \text{LiCoO}_2 \rightarrow 2 \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ (산화 반응)

음극: $6 \text{C} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiC}_6$ (환원 반응)

방전 반응 시 음극재 내에 있던 리튬이 전자를 잃으며 리튬 이온이 되고, 이 리튬 이온이 양극재로 이동하여 리튬이 되는 반응이 일어난다. 반대로 충전 반응 시, 양극재 내에 있던 리튬 이온이 음극재로 이동하는 반응을 보인다.

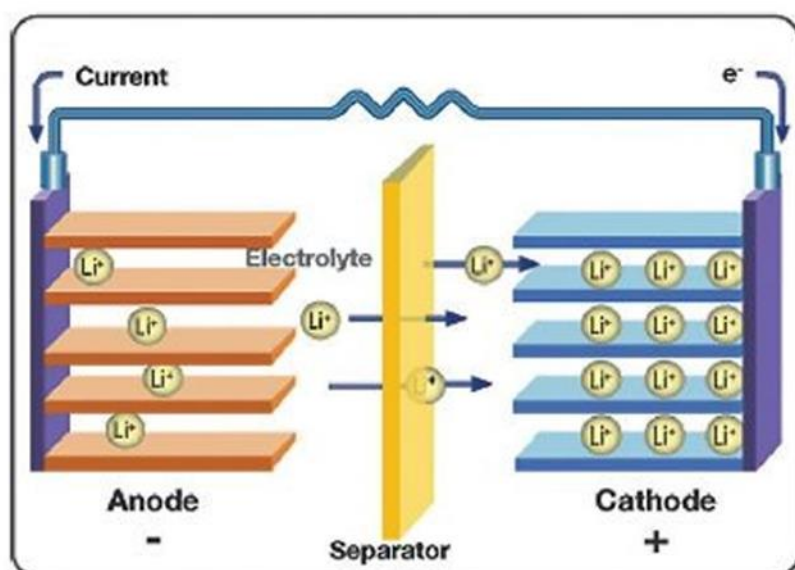


Figure 1.2 리튬이온전지 구성도

1.1.2. 리튬이온전지 음극 반쪽 셀 전극의 구성

리튬이온전지의 음극 반쪽 셀 전극은 양극재로 리튬 금속을 사용하고, 음극재로 음극 활물질, 도전재, 바인더를 혼합하여 슬러리를 제조하여 사용한다.

1.1.2.1. 음극 활물질

초기 리튬이온전지의 음극재로 사용되던 리튬 금속은 충/방전 중 리튬 dendrite의 형성으로 전극의 회로가 깨지는 문제가 있었다. 현재는 리튬 금속이 아닌 다른 물질을 사용하고 있는데, 이를 리튬과 반응하는 원리에 따라 intercalation, alloying, conversion 반응 물질로 나누어 설명한다.

Intercalation 반응은 흑연이 대표적인 물질로 리튬 이온이 활물질의 격자 내부에 삽입/적출되는 방식으로

충/방전 반응이 일어나는 것을 말한다. 이러한 원리에 의해 intercalation 반응을 보이는 물질은 안정적인 특성을 보이지만, 실제 리튬이온전지로 적용하는 경우 SEI layer의 존재로 인해 리튬 이온이 이론대로 삽입이 되지 않으며, 삽입된 리튬 이온이 음극 활물질 내부에 남아 있어 이론 용량보다 실제 용량이 적은 문제를 갖고 있다. [2]

Alloying 반응은 활물질이 리튬과 반응 시 이온 결합의 형태를 띄는 반응으로 대표적으로 Si, Ge와 같은 물질들이 있다. Alloying 반응을 보이는 물질들은 전반적으로 높은 용량을 보인다는 장점이 있는 반면 충/방전 시 300 % 이상의 부피 팽창이 발생하게 되며, 이로 인해 활물질의 변형이 쉽게 일어나게 된다. [24]

Conversion 반응은 전이금속 산화물에서 주로 발견할 수 있는 반응으로 흑연에 비해 이론 용량이 높다는 장점이 있지만 반응 전위가 높다는 단점이 있다. 또한, Alloying

반응에 비해 그 특성이 매우 안정적이라는 장점 때문에 많은 연구가 보고된 바 있다. [25]

1.1.2.2. 도전재

전극의 전기전도도를 향상시키기 위한 목적으로 도전재를 첨가하며, acetlyene black, carbon black 등의 탄소 계열의 소재를 주로 사용한다. 음극 활물질 자체의 전기전도도로도 반응이 가능하나, 충/방전이 진행됨에 따라 형성되는 SEI layer 또는 음극 활물질의 변형으로 인해 전기전도도가 감소하므로 모든 음극재에는 별도의 도전재가 첨가되어야 한다.

1.1.2.3. 바인더

앞에서 설명한 바와 같이, 충/방전 반응이 진행될 수록

음극 활물질의 부피팽창으로 인한 변형이 지속적으로 발생한다. 이로 인해 활물질과 도전재 간 접촉이 약화되어 초기의 전기 전도도 향상의 목적을 달성할 수 없다. 결과적으로 이는 전지의 용량 및 수명의 저하로 이어지며, 이를 방지하기 위한 목적으로 바인더를 음극재에 첨가한다. 바인더는 활물질, 도전재 그리고 집전체를 접착시켜주는 역할로 전해질과 접촉하는 화학적 환경과 충/방전이 일어나는 전기화학적 환경에서도 부 반응 없이 안정적인 접착 특성을 유지해야 한다.

가장 대표적이고 대중적인 바인더로 PVDF (polyvinylidene fluoride)가 사용되고 있다. PVDF는 전극 활물질 입자 및 도전재에 대한 분산성, 접착 특성, 그리고 화학적/전기화학적 안정성이 우수하다는 장점을 갖고 있다. 그러나 높은 비율의 부피 팽창을 보이는 활물질에는 더욱 우수한 접착 특성이 요구되는데, PVDF는 이러한 적용에는

부족한 특성을 보인다. 이에 더욱 우수한 접착 특성과 부피 팽창을 잡아줄 수 있는 기계적 강도를 보유하고 있는 PAA (polyacrylic acid) 바인더를 도입하여 수명 특성을 개선하였다. 이에 Si, Ge와 같은 alloying 반응을 보이는 음극 활물질을 사용하는 경우 PAA 바인더를 주로 사용한다. 그러나, 언급한 바인더들은 용매가 유해한 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) 밖에 사용할 수 없다는 문제점을 갖고 있다. 이에 수계 CMC (carboxymethyl cellulose) 전해질을 사용하는데, PVDF 대비 결합력이 우수하며, 용매로 물을 사용하며 친환경적일 뿐만 아니라, 활물질과의 접촉이 점 접촉 형태이기 때문에 전극의 전기화학적 특성을 잘 유지할 수 있다는 장점이 있다.

1.1.2.4. 전해질

전해질은 리튬 이온이 양극과 음극을 분리막을 통하여

움직일 수 있게 해주는 매개체이다. 즉, 충/방전 반응 시 활물질의 계면에 침투하여 리튬 이온을 공급할 뿐만 아니라 활물질과 리튬 이온이 반응할 수 있게 해주는 기능을 담당한다. 주로 사용되는 액체 전해질은 리튬 염을 유기 용매에 용해시킨 것에 첨가제를 더한 것으로 리튬염으로는 대표적으로 LIPF₆가 사용되며, 유기 용매로는 carbonate 류, 대표적으로 EC (ethylene carbonate), DEC (diethyl carbonate), DMC (dimethyl carbonate)가 있다. 리튬 염은 리튬 이온의 전도를 담당하며, 전기화학반응 시의 안정성이 중요하다는 특징이 있다. 유기 용매는 높은 유전율을 갖는 동시에 점도가 낮아야 한다는 특성이 있는데, 이를 동시에 만족시키는 유기 용매가 없어 대부분 혼합된 유기 용매를 사용한다. 첨가제는 SEI layer의 형성을 조절하고, 전극의 과충전을 방지하는 동시에 전도 특성을 향상시키는 목적으로 첨가한다. [26]

Alloying

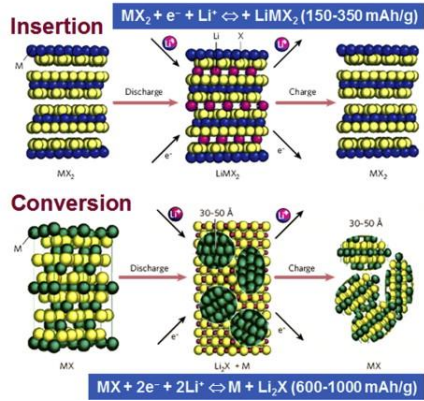
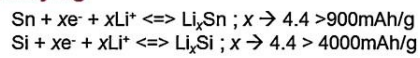


Figure 1.3 리튬이온전지 음극재의 주요 반응 원리

1.2. Si 음극 활물질

1.2.1. Si 음극 활물질의 특성

Alloying 반응을 보이는 음극 활물질 중 Si는 현재까지 연구된 음극 활물질 중 가장 높은 이론 용량 (3579 mAh g⁻¹) 을 갖고 있을 뿐만 아니라 상대적으로 낮은 반응 전위 (~ 0.4 V vs. Li⁺/Li), 친환경적이고 많은 양이 매장되어 있다는 장점을 갖고 있다. 이러한 장점 들에도 불구하고, Si 기반의 리튬 이차 전지용 음극재는 리튬과의 반응 도중 300 %에 달하는 부피 팽창으로 인해 활물질이 손실/변형되어 current collector와의 박리가 발생해 용량이 빠르게 감소되는 단점을 갖고 있다. 이에 더해 낮은 전기 전도도로 인하여 음극 활물질로 상용화되기 위해서는 이에 대한 개선이 필수적이다.

1.2.2. Si 음극재 연구 현황

Si 음극재의 부피 팽창을 억제하기 위한 방법으로 대표적으로 두 가지 방법이 제시되어 있다. 첫째로, Si의 부피 팽창을 수용할 수 있으며, 리튬과의 반응 중 Si의 kinetic을 가속할 수 있는 다양한 Si 나노 구조를 설계하는 방법이다. Nanoparticle, nanowire, nanotube, 3D nano-structure 등 다양한 구조의 합성 및 이들의 전기화학 특성이 보고되어 있다. [7-12]

둘째로, 카본 등 전기 전도도가 높거나 구조적 안정성이 높은 물질로 Si와 전해액의 접촉을 제한하여 SEI layer의 형성을 조절하는 방법이다. 이 때 전기전도도가 높고 무게가 가벼운 탄소 계 물질을 주로 사용하나, 리튬과 반응하지 않는 장점이 있는 금속을 사용한 논문도 많이 보고되고 있다. [17-23,32] 탄소 계 물질을 사용한 경우 나노 또는 마이크로 크기의 Si 분말에 코팅하거나,

graphene과의 composite을 형성하는 방식의 논문이 주로 보고되어 있다. 금속을 사용하는 경우에는 CVD, spray drying, milling, sol-gel 등등의 다양한 방법으로 합성한 복합제에 대한 논문이 주를 이루고 있다.

(a)

Material	Capacity	Cycle	Rate(mA/g)	Ref.
Si NP	2000	40	400	[7]
Si NW	1800	100	358	[9]
Si hollow sphere	2500	700	200	[8]
Si film	2800	80	360	[10]
3D Si	1500	100	200	[11]

(b)

Material		Capacity	Cycle	Rate(mA/g)	Ref.
Si MP	graphene	2805	300	210	[18]
	yolkshell	1160	1000	C/2	[19]
Si NW	coating	2000	100	260	[20]
	Cu NW	1010	1000	3400	[21]
Si NP	Fe/Cu composite	1287	50	420	[22]
	Mn/C composite	1169	100	500	[32]

Table 1.1 Si 음극재 주요 연구 현황

1.3. 연구 목적

리튬이온전지에 대한 요구사항이 높아짐에 따라 음극재 또한 가장 높은 이론 용량을 갖는 Si 음극 활물질에 대한 연구도 중요하다고 할 수 있다. 그러나 앞서 설명한 바와 같이 Si이 음극재로 상용화되기에는 개선해야 할 점이 많다고 할 수 있다. 이에 대응하여 3M, 일진전기와 같은 기업들에서는 Si와 금속들을 활용하여 Si 합금 음극재를 설계, 보고하였다. [27,28] 이러한 Si 합금 음극재는 나노 크기의 Si가 리튬과는 반응하지 않는 금속 내부에 존재하는 형태를 가지며, 초기 효율이 매우 높고, 부피 팽창이 억제되어 수명 특성이 안정적이며, 금속의 높은 전기 전도도로 인하여 고 전류 특성 또한 우수하다는 장점을 보인다. 그러나 이러한 Si 합금 음극재는 금속의 높은 밀도로 인하여 실제 용량이 Si의 이론 용량에 비해 매우 낮다는 단점을 갖고 있다. [21-23] 따라서, Si 합금

음극재에서 금속의 비율을 조절하여 그 용량을 높이는 연구가 필요하다고 할 수 있다.

이에 본 연구에서는 Si와 금속의 복합제 음극재를 합성하여 그 특성을 확인하였다. 3D 다공성 Si를 합성하여 리튬 이온의 확산 경로를 조절할 수 있으며 금속이 존재할 수 있는 공간을 제공하는 동시에, 금속 복합제를 형성하여 앞서 설명한 Si 합금 음극재의 장점을 모두 활용하고자 하였다. 그에 더해, 금속의 양을 조절하여 안정적인 수명 특성을 확보하는 와중에 그 용량을 높이하고자 하였다.

Chapter 2. 실험 방법

2.1. 음극 활물질 합성

2.1.1. 다공성 Si 합성

본 실험에서는 각각 MACE (metal assisted chemical etching, 금속 보조 화학적 에칭) 법과 magnesiothermic reduction 법을 통해 3D 다공성 Si를 합성하였다.

Metal assisted chemical etching 법은 그림 2.1에서 볼 수 있듯이, 불산 (hydrofluoric acid, HF, 40 wt%) 용액에 Si 분말과 질산은 (AgNO_3)을 반응시킨 후, 코팅된 은 분말을 질산으로 제거시켜주는 방법으로 얻을 수 있다. [17,29] HF가 Si의 표면을 식각하는 과정에서 AgNO_3 로부터 용해된 Ag 분말이 Si의 표면에 달라붙어 촉매로 작용한다.

즉, Si/HF 용액 계면보다 Si/Ag 분말 계면의 산화/환원 반응이 더 잘 일어나게 되어 Si의 식각 반응이 조절되고, 은 분말이 달라붙은 부분에 공동이 형성된다. 1~5 μm 크기의 Si 0.05 g, AgNO_3 (Sigma-Aldrich) 0.34 g, HF 9 ml, H_2O 90 ml로 상온, 공기 중에서 1시간 동안 자석 교반하였고, 반응 후 원심 분리를 통해 침전물을 분리하였으며 무수 에탄올로 4회 세척하였다. 얻어진 침전물을 60 $^{\circ}\text{C}$ 진공 오븐에서 overnight 건조 후 30 % 질산에 3시간 반응하여 은 분말을 제거하였다. 다시 원심 분리로 침전물을 분리하고, 무수 에탄올로 4회 세척한 후, 60 $^{\circ}\text{C}$ 진공 오븐에서 overnight 건조하여 3D 다공성 Si를 확보하였다.

Magnesiothermic reduction 법은 실리카 (SiO_2)를 마그네슘 (Mg)을 환원제로 하여 열 환원시켜 3D 다공성 Si를 합성하며, 반응식 및 모식도는 그림 2.2에 첨부되어

있다. [17,30] 고온에서 액화된 Mg가 SiO_2 와 반응하면서 MgO 로 산화 되는데, 반응 후 이 MgO 를 제거하면 다공성 Si를 얻을 수 있다. 환원제로 카본, 알루미늄 (Al) 또한 사용할 수 있으나, Mg를 사용하면 환원 반응이 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 낮고, 반응 부산물인 MgO 의 제거가 용이하다는 장점이 있어 주로 Mg가 Si의 열 환원법에 사용된다. [31] Stöber method로 합성한 $3\sim 400\text{ nm}$ 의 SiO_2 를 Mg 분말과 5:4의 무게 비로 수소 분위기에서 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2시간 동안 반응시켰다. 환원된 시료는 부산물을 제거하기 위하여 염산 (hydrochloric acid, HCL, 37 wt%)과 HF를 사용하였다. MgO 는 HCL과 30분 동안 상온에서 반응시켜 제거하였고, 환원되지 않은 여분의 SiO_2 는 HF와 상온에서 10분 동안 반응시켜 제거하였다. 두 과정 모두 제거 후 원심 분리 및 무수 에탄올로 4회 세척의 과정을 추가로 거쳤다. 이후 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 진공 오븐에서 overnight 건조하여 3D 다공성 Si를 확보하였다.

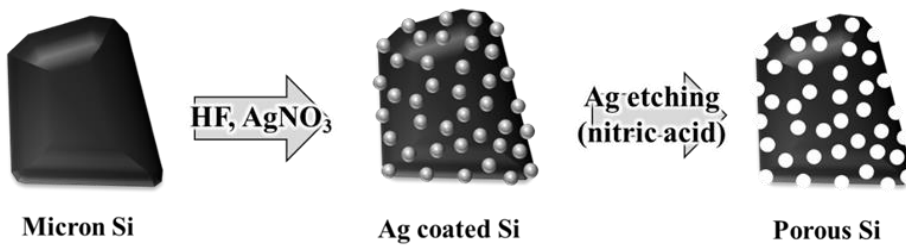


Figure 2.1 Metal assisted chemical etching 법

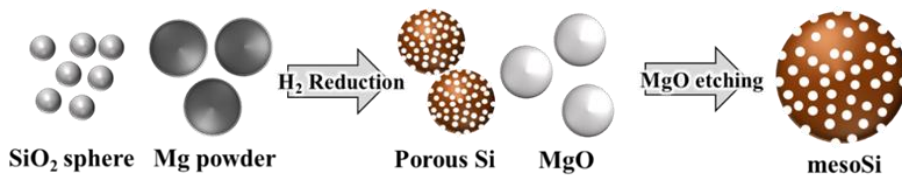


Figure 2.2 Magnesiothermic reduction 법

2.1.2. 구리 (Cu) 복합제 합성

구리 (Cu) 복합제 합성은 졸겔법 (sol-gel method) 과 무전해 도금법 (electroless deposition) 으로 각각 합성하였다.

졸겔법은 그림 2.3과 같이 합성된 3D 다공성 Si와 Cu 전구체 (Cu precursor) 를 무수 에탄올 용매에서 자석 교반하여 잘 분산시킨 후 aging, 수소 분위기에서의 환원 처리 과정을 통하여 얻을 수 있다. [32,33] Cu 전구체로는 아세트산 구리 (copper acetate, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 염화 구리 (copper chloride, CuCl_2), 질산 구리 (copper nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)를 사용하였고, 3D 다공성 Si 0.05 g, Cu 전구체 0.02~0.08 g, 무수 에탄올 20 ml의 조건으로 합성하였다. 이후 상온에서 aging한 시료를 5% 수소 분위기에서 600 °C, 2시간 동안 반응시켰다.

무전해 도금법은 안정적인 구조를 확보하기 위하여 두

가지 과정을 거쳐 Cu 입자를 합성한다. [18,34] 우선, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 분말과 dopamine hydroxide, 3D 다공성 Si를 염산 용액에서 반응시키는 sensitization 반응을 거친 후, 원심 분리로 얻은 분말을 다시 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 염산 용액에서 반응시키는 activation 반응을 거쳐 activated Si를 확보한다. 이 activated Si에는 Pd activation site가 있으며, 이 site들은 차후 반응에서 Cu salt가 Si의 공동에 들어갈 수 있도록 유도하는 역할을 한다. 이후 Cu salt인 $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PH stabilizer인 sodium citrate, 접착제 역할을 하는 citric acid, PH를 조절하는 NH_4OH , PH에 민감한 환원제인 DMAB (Borane dimethylamine) 를 activated Si와 상온에서 30분 반응시켜 Si-Cu 복합제를 얻을 수 있다. 해당 합성 과정을 그림 2.4에서 간단히 표현하였으며, 무전해 도금법은 졸겔법과는 다르게 추가적인 열처리가 필요하지 않다.

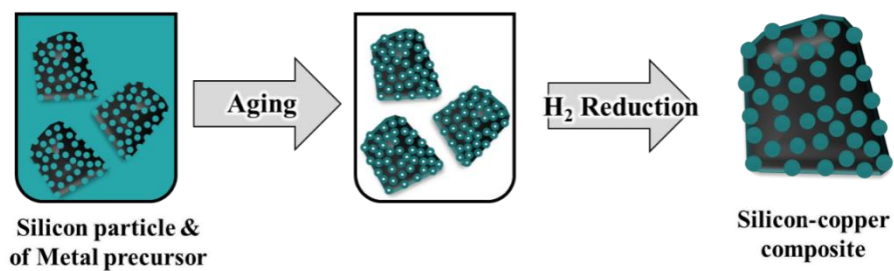


Figure 2.3 졸겔법을 이용한 Cu 입자 합성

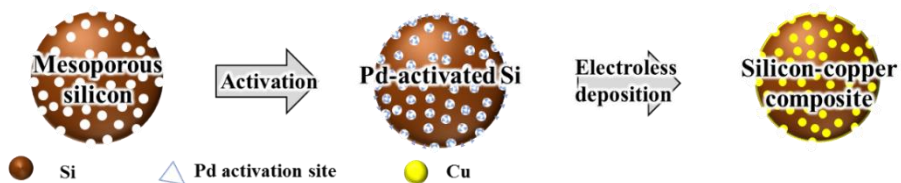


Figure 2.4 무전해 도금법을 이용한 Cu 입자 합성

2.2. 전극 제작, 분석 및 전기화학 특성 평가

2.2.1. 활물질 분석

활물질의 상 분석과 표면 분석을 진행하였으며, XRD (Bruker, D8-Advance with Cu K α radiation, $\lambda=0.1542$ nm, 40 kV, 40 mA), TEM (JEOL, JEM-2100F, JEM-3000F), SEM (Hitachi, SU70), BET (Micromeritics, ASAP 2020) analysis를 이용해 분석을 진행하였다.

2.2.2. 전극의 제작

도전재로 Carbon black, Super P를 사용하였고, 바인더로는 CMC를 사용하였다. 활물질, 도전재, 바인더의 비율을 각각 70 %, 20 %, 10 %의 질량비로 D.I water에 섞어 교반하여 슬러리를 합성하였다. Cu-foil 위에 합성된

슬러리를 15 μm 두께로 균일하게 도포한 뒤, 60 $^{\circ}\text{C}$, 진공오븐에서 건조하였다.

2.2.3. 전기화학 특성 평가

셀 조립 공정은 Ar 분위기의 글러브 박스 내에서 진행되었으며, CR2032 타입의 코인 셀로 조립하였다. 음극재 특성 평가를 위해 상대 전극 (counter electrode, 양극) 는 금속 리튬을 사용하였다. 전해액으로는 EC/DMC (50:50) 용매에 1 M의 LiPF_6 가 리튬 염으로, 5 % FEC가 첨가제로 들어있는 용액을 사용하였다.

본 연구의 사이클 테스트는 모두 0 V - 1 V cut off voltage와 100 - 2000 mA g^{-1} 의 다양한 전류 조건으로 충/방전을 진행하였다. 셀의 전기화학 저항 측정을 위해 EIS (electrochemical impedance spectroscopy) 분석을 진행하였고, 측정 조건은 AC 전압 진폭 10 mV와 200

kHz부터 1 mHz까지의 주파수로 측정하였다. 본 연구의 모든 충/방전 측정 및 EIS는 automatic battery cyclor (WonA Tech, WBCS3000)를 사용하여 25 °C 에서 진행하였다.

2.2.4. 전극의 분석

전기화학 반응이 진행된 전극은 EIS 분석이 끝난 후 코인 셀 분해 및 수거하였고, 생성된 SEI layer를 DMC, methanol, D.I. water의 순서로 세척하여 제거하였다. 해당 전극들은 모두 SEM을 통해 표면 분석하였다.

Chapter 3. 결과 및 고찰

3.1. MACE:Si-Cu composite

Micro 크기의 Si는 tap density가 높고, 표면적이 적은 특성 때문에 초기 효율이 매우 높고, 면적 대비 용량이 높아 상용화 하기에 좋은 특성들을 갖고 있다. [35] 그러나 활물질의 크기가 큰 만큼 수명 특성 및 고 전류 특성이 좋지 않다는 장점이 있다. 이에 metal assisted chemical etching 법 등의 방법으로 micro 크기의 Si를 porous하게 만들어 특성을 향상시키려는 연구가 보고되어 왔다. [29,34-35] MACE 법으로 합성한 porous Si는 기존 micro 크기의 Si에 비해 리튬 이온이 짧은 경로를 이동하여 반응할 수 있어 수명 특성 및 고 전류 특성이 향상될 수 있다. 이와 같이 합성한 3D 다공성 Si에 copper를 coating하여 Si의 부피 팽창을 제어할 뿐만 아니라, 전기

전도도를 향상시킬 수 있는 복합제 음극재를 합성하고, 그 특성을 평가하고자 한다.

3.1.1. Metal assisted chemical etching

Metal assisted chemical etching 법에 있어 제어할 수 있는 변수는 AgNO_3 의 양, HF의 농도, 반응 시간 이렇게 세 가지가 있다. 식각 반응의 촉매인 AgNO_3 가 많아지게 되면 공동이 많은 곳에서 생성되어 너무 많은 경우 공동의 크기가 확대되며, 임계 값을 넘어가면 Si가 완전히 부서지게 된다. 따라서 AgNO_3 의 양은 적당한 값을 조정하는 것이 필요하다. 또한, HF의 농도가 높아지거나 반응을 오래 지속하게 되면 공동의 깊이가 더욱 더 깊어지게 된다. [5,29] 따라서, 조건을 조절하여 원하는 공동의 형태를 얻을 수 있으며, 이에 대한 각 조건의 SEM image는 그림 3.1로 나타내었다. 결과적으로 AgNO_3 0.02 M, HF 9 ml, D.I. water 90 ml 의 용액을 1시간 동안 반응한

조건을 최적의 조건이라 판단하였고, 해당 Si를 MACE:Si
이라 명명하였다. 그림 3.2는 metal assisted chemical
etching 반응 중의 XRD 및 BET analysis인데, XRD
pattern을 통하여 각 반응이 잘 일어났으며, BET data를
통하여 공동이 잘 형성되었음을 확인할 수 있다. 그림
3.3에서 MACE 법에 사용한 micro 크기의 Si와 MACE:Si의
특성을 비교하였다. 100 mA g⁻¹의 속도로 사이클 테스트를
진행한 결과, 두 활물질 모두 90 %에 근접한 초기 효율을
보여주는 가운데 commercial Si의 경우 10 사이클
이내에서 그 용량이 이미 500 mAh g⁻¹ 미만으로 떨어지는
반면, MACE:Si의 경우 40 사이클 이후 500 mAh g⁻¹
미만으로 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

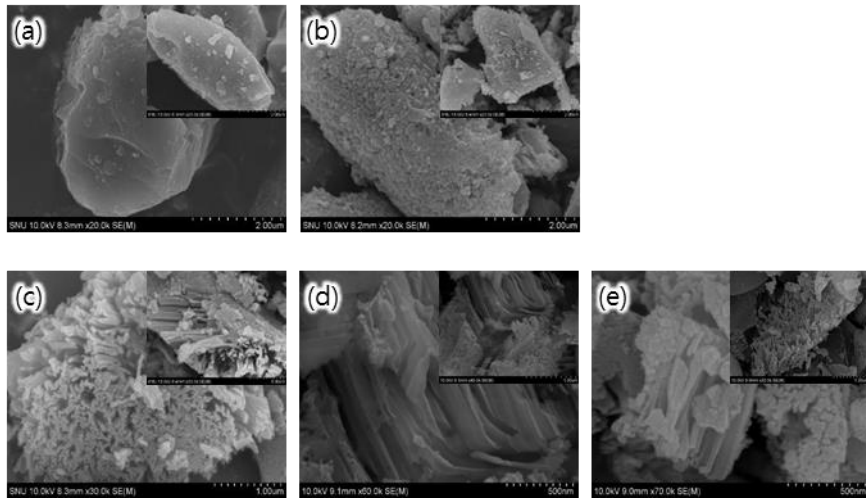


Figure 3.1 MACE:Si의 조건 별 SEM image
 (a) micro 크기의 Si, (b) Ag 분말이 코팅된 Si, (c), (d), (e) 1시간
 반응 후 etching을 완료한 Si: (c) 1시간, AgNO_3 0.01 M,
 (d) 1시간, AgNO_3 0.02 M, (e) 1시간, AgNO_3 0.04 M

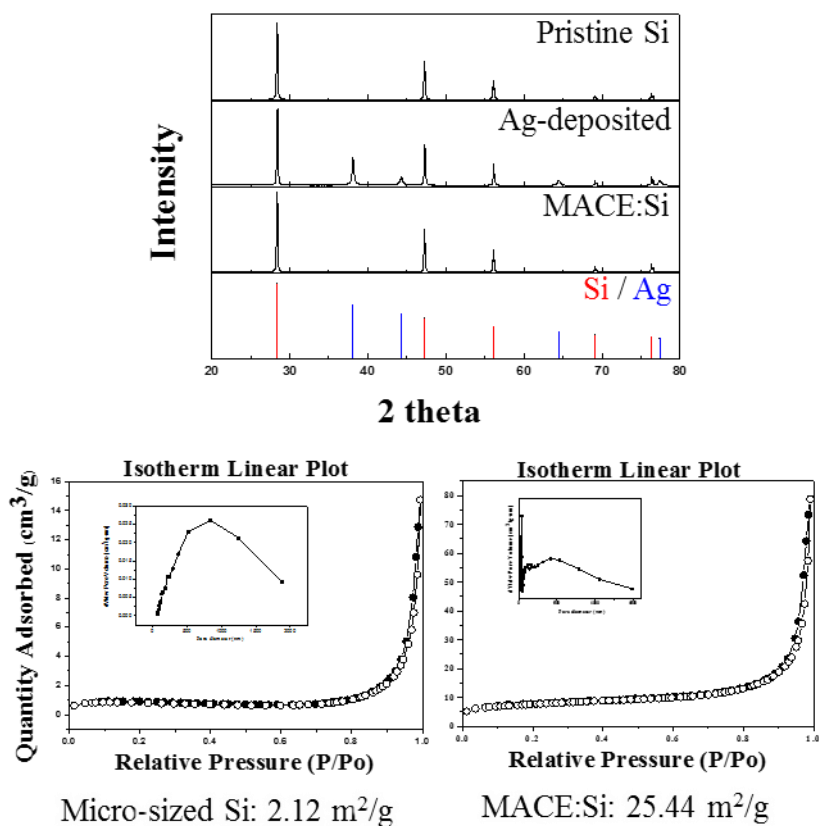


Figure 3.2 MACE:Si의 물질 분석
(a) XRD pattern, (b) BET analysis

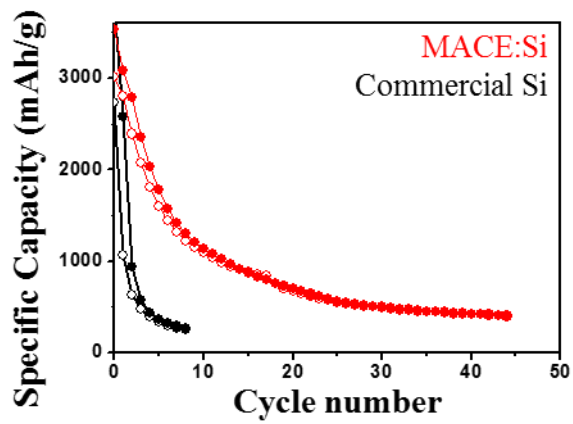


Figure 3.3 Micro 크기의 Si와 MACE:Si의 cycle test

3.1.2. 구리 (Cu) 전구체의 선택 및 농도 선택

MACE:Si에 Cu를 합성시켜 복합제를 만드는 데에 졸겔법을 사용하였다. 앞서 설명하였듯이, 졸겔법은 3D 다공성 Si와 Cu 전구체를 무수 에탄올을 용매로 하는 용액에 자성 교반한 후, 수소 분위기에서 열처리 하여 Si-Cu 복합제를 합성하는 방법이다. Cu 전구체의 경우, 다른 금속과 달리 안정적인 반응을 보여 열처리 조건을 제어할 필요 없이 구리가 잘 합성된다. 그러나, Cu 전구체의 경우 그 합성에 따라 Si-Cu 복합제의 morphology가 매우 달라진다. 이는 전구체의 counter ion의 세기가 다르기 때문인데, 본 연구에서 사용한 세 가지 전구체 중 아세트산 구리를 제외한 염화 구리, 질산 구리는 counter ion이 모두 강산인 관계로 Cu 이온과의 강한 결합을 보인다. 이로 인해 Cu 입자의 크기가 커지며, 반대로 Cu 입자의 기계적 강도는 약해지는 특성을 보인다. [36]

각각의 전구체를 이용해 합성한 MACE:Si-Cu 복합제의 SEM image는 그림 3.5에서 볼 수 있다. SEM image를 통해서 알 수 있듯이, 아세트산 구리를 사용한 복합제에 비하여 질산 구리, 염화 구리를 사용한 복합제에서는 Cu 입자가 크게 형성되고, 이로 인해 Si의 표면이 드러나 있는 것을 알 수 있다.

그림 3.6은 각 Cu 전구체를 사용한 MACE:Si-Cu 복합제와 MACE:Si의 사이클 테스트를 100 mA g⁻¹의 속도로 진행한 결과이다. SEM image를 토대로 분석한 결과와 마찬가지로, 아세트산 구리를 사용한 복합제가 100 사이클 이후에도 1500 mAh g⁻¹이상의 용량을 보여줬다. 반면에, 질산 구리와 염화 구리를 사용한 복합제의 경우 그 용량이 빠르게 감소하는 특성을 보이고 있다. 모든 복합제의 초기 방전 용량, 초기 효율이 비슷한 점을 고려할 때, 이러한 수명 특성의 차이는 구조적 차이에서

오는 것이라 볼 수 있다. MACE:Si의 표면이 노출되고, Cu 입자가 개별적으로 cluster를 형성하며 존재하는 것이 MACE:Si-Cu 복합제의 수명 특성에 악영향을 미치는 것이다.

Cu의 농도 또한 졸겔법에서 제어할 수 있는 변수 중 하나이다. Cu의 농도는 졸겔법의 경우 Cu 전구체의 양을 MACE:Si에 비해 늘리거나 줄이는 방법으로 간단히 조절할 수 있다. [32] 그림 3.7에서 확인할 수 있는 다양한 조성의 MACE:Si-Cu 복합제의 SEM image를 보면, Cu의 농도가 적정 농도를 넘어서면 MACE:Si의 표면이 드러날 정도로 Cu의 cluster 형성이 심화되는 것을 알 수 있다.

그림 3.8은 아세트산 구리를 사용한 MACE:Si-Cu 복합제의 사이클 테스트를 100 mA g⁻¹의 속도로, 농도 별로 진행한 결과이다. 과량의 Cu가 합성된 복합제의 경우, cluster가 형성되고 MACE:Si의 표면이 노출된 만큼 그

용량 손실이 클 것이라는 것은 예측할 수 있었다. Cu의 농도가 오히려 매우 낮은 경우에는 적정량인 경우에 비해 그 용량이 더 빠르게 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Cu의 양이 적은 경우 micro 크기의 Si가 보이는 부피 팽창을 억제할 수 없기 때문으로 보인다.

그림 3.9은 Cu 전구체 및 농도에 따른 XRD 분석과 MACE:Si-Cu 복합체의 BET data를 담고 있다. XRD를 통해 Si와 Cu가 잘 형성되었음을 알 수 있다. 또한, MACE:Si에 비해 비표면적이 줄어들고, pore diameter 그래프의 양상이 달라진 것을 알 수 있다.

Acid strength
$\text{Cl}^- , \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$
Particle size
$\text{CuCl}_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$
Shear strength
$\text{CuCl}_2 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$

Table 1

Shear strengths for the particles prepared using various Cu salts. The samples were the same as in Fig. 1.

	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$
Shear strength (MPa)	28.2	21.9	37.7

Figure 3.4 Cu 전구체 별 counter ion의 특성

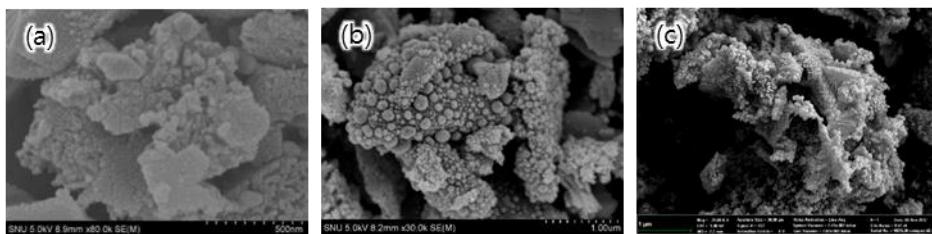


Figure 3.5 전구체 별 MACE:Si-Cu 복합제의 SEM image
(a) Cu acetate, (b) Cu nitrate, (c) Cu chloride

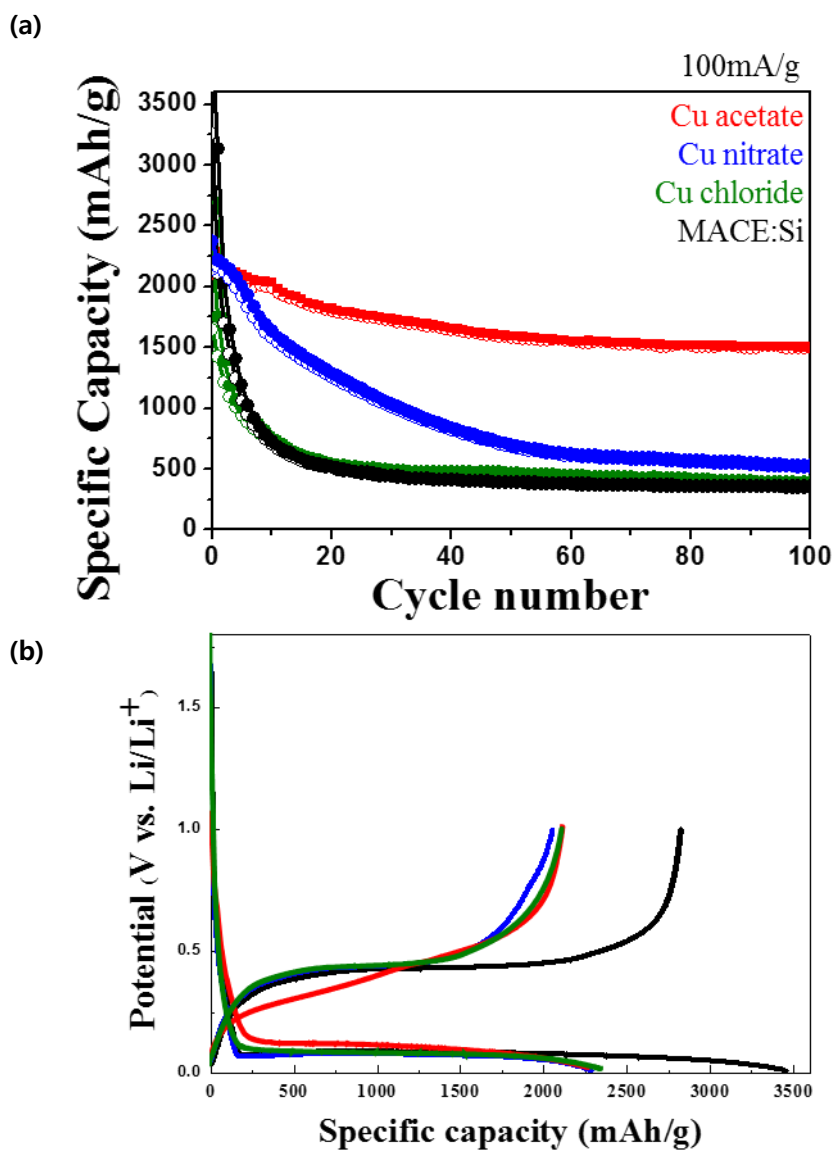


Figure 3.6 전구체 별 MACE:Si-Cu 복합제의 전기화학 특성평가 (a) cycle test, (b) 1st cycle의 galvanostatic profile

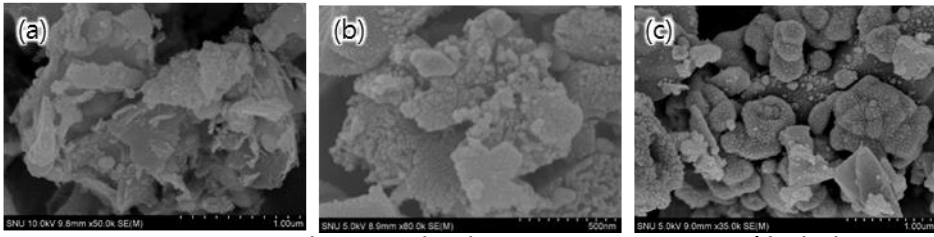


Figure 3.7 Cu의 농도에 따른 MACE:Si-Cu 복합체의 SEM image (a) Cu 18 wt%, (b) Cu 26 wt%, (c) Cu 40 wt%

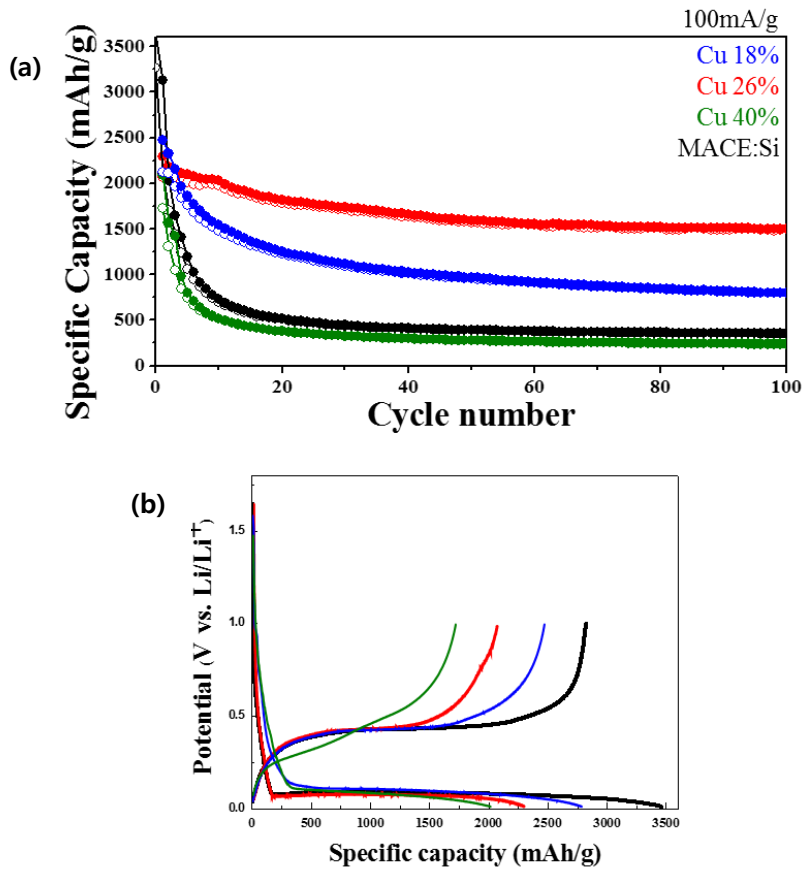


Figure 3.8 Cu의 농도에 따른 MACE:Si-Cu 복합체의 전기화학 특성 평가 (a) cycle test, (b) 1st cycle의 galvanostatic profile

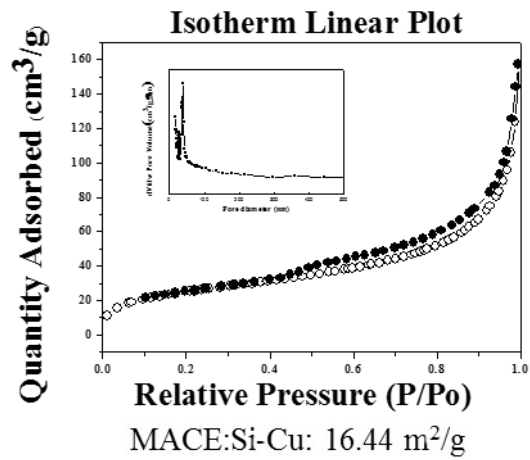
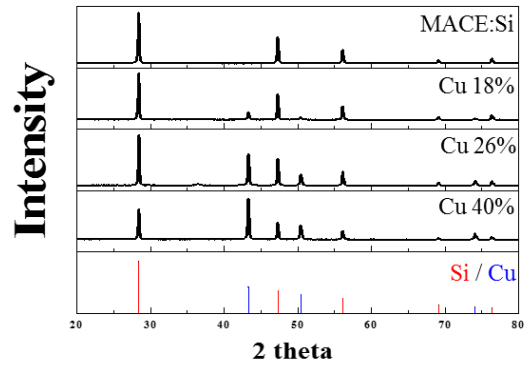
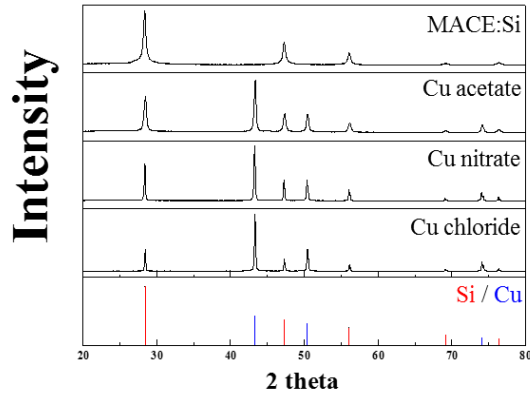


Figure 3.9 MACE:Si-Cu 복합제의 물질 분석
 (a) Cu 전구체 별 XRD, (b) 각각의 Cu의 농도에 따른 XRD,
 (c) BET analysis

3.1.3. 전기화학 특성 평가

그림 3.10(a)에서 MACE:Si, MACE:Si-Cu 복합제와 MACE:Si에 카본을 코팅한 음극재의 사이클 특성을 비교하였다. 카본 코팅은 잘 알려진 glucose를 이용한 hydrothermal 법을 이용하여 180 °C, 3시간 동안 반응하여 glucose를 코팅한 후, 질소 분위기, 800 °C에서 2시간 동안 반응하여 합성하였다. [37] 100 mA g⁻¹의 속도로 사이클 테스트를 진행한 결과, MACE:Si와 MACE:Si-Cu 복합제는 각각 85.65 %, 90.09 %의 초기 효율을 보여주는 반면, 카본 코팅된 MACE:Si는 61.76 %의 비교적 낮은 초기 효율을 보였다. 100 사이클까지 사이클 테스트를 진행하였을 때, 카본 코팅된 경우보다 MACE:Si-Cu 복합제가 더 나은 수명 특성을 보였다. 이는 Cu가 탄소 계 물질보다 기계적 강도가 더 좋기 때문에 Si의 부피 팽창을 더 잘 억제할 수 있기 때문이라 할 수 있다.

그림 3.10(b)에서는 100 mA g⁻¹부터 1000 mA g⁻¹에 이르기까지 다양한 속도에서의 음극재의 안정성을 확인하였다. 이 경우에는 카본 코팅된 MACE:Si가 더 본연의 용량을 잘 유지함을 알 수 있다. 이는 EIS 분석으로도 확인할 수 있는데, EIS 분석으로 얻을 수 있는 Nyquist plot에서 반원의 크기는 전해질, SEI layer에서의 charge transfer를 나타내고, 낮은 frequency 대역에서의 slope는 리튬 이온의 mass transfer와 관련된 값이다. [16] 즉, 카본 코팅된 MACE:Si가 MACE:Si-Cu 복합제 보다 더 높은 전류에서도 리튬 이온이 잘 이동할 수 있는 조건을 제공한다는 의미로, 그림 3.10(b)의 그래프를 설명할 수 있다. 이는 MACE:Si의 구조적 문제로 인하여 Cu가 MACE:Si의 표면에 잘 접착될 수 없었고, 결과적으로 MACE:Si-Cu의 전기 전도도가 기대보다 낮게 나온 것으로 보인다.

그림 3.11에서 각 음극재의 사이클 테스트 이후의 활물질의 SEM image를 비교하였다. MACE:Si는 그 porosity가 대부분 메워져 가고 있는 현상을 보이는 반면, MACE:Si-Cu 복합제는 그 본연의 형태를 유지하고 있음을 알 수 있다. 카본 코팅된 MACE:Si는 구조적으로 porosity가 메워져 가는 현상은 확인할 수 없었으나, 활물질이 깨져나가는 현상을 보였다. 이러한 구조적 안정성으로 인해 각 음극재의 수명 특성이 차이를 보이는 것이라 할 수 있다.

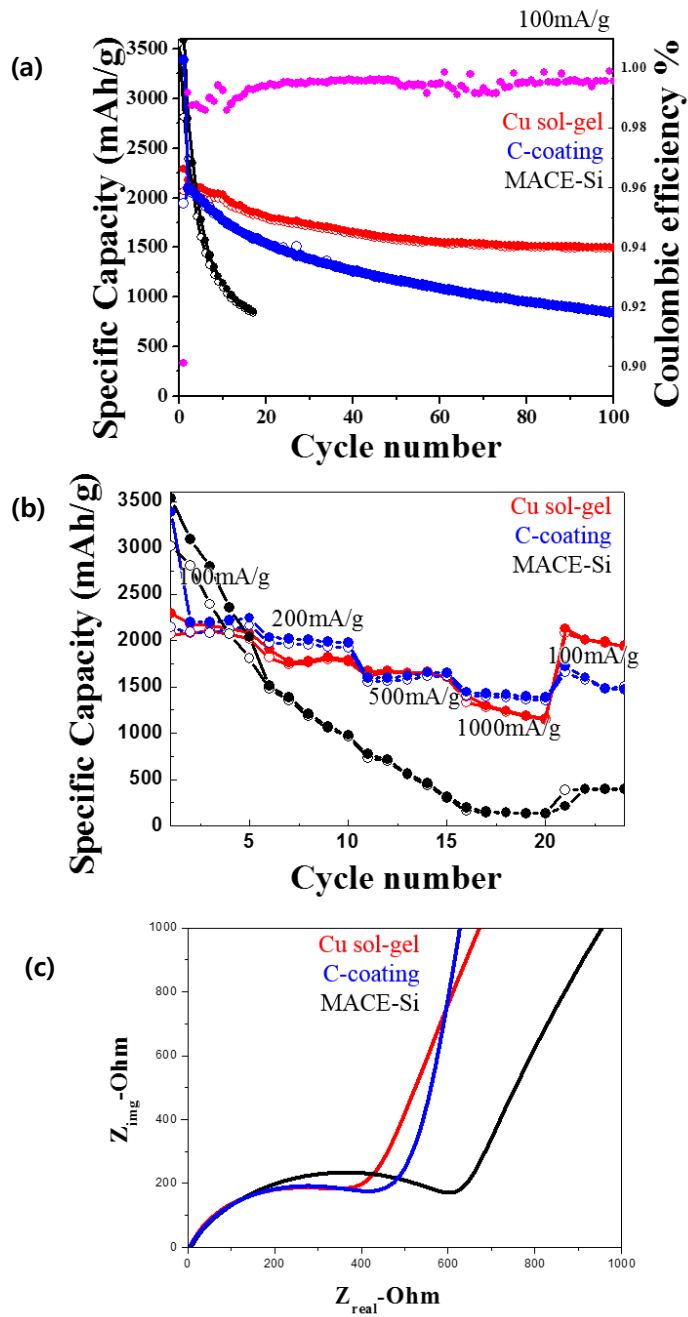


Figure 3.10 MACE:Si-Cu 복합제의 전기화학 특성 평가
(a) cycle test, (b) rate performance, (c) EIS analysis

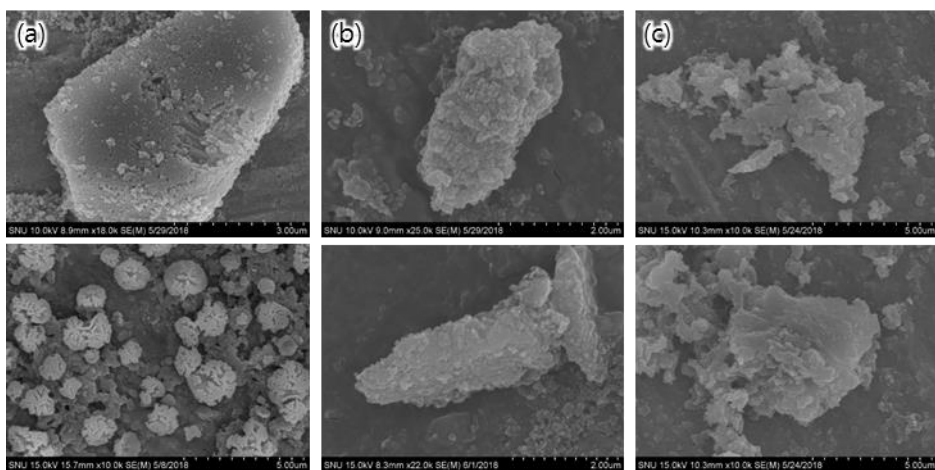


Figure 3.11 MACE:Si-Cu 복합제의 cycle test 이후 활물질의 SEM image (a) MACE:Si. (b) 졸겔법으로 합성한 MACE:Si-Cu (c) 카본 코팅된 MACE:Si-Cu

3.2. MesoSi-Cu composite

앞서 합성한 MACE:Si는 micro 크기의 Si를 사용하기 때문에 초기 효율이 매우 높다는 장점을 보였다. 그러나 그에 더해 면적 대비 용량이 높다 하더라도 그 수명 특성 및 고 전류 특성이 상용화하기에는 부족한 실정이다. Magnesiothermic reduction을 이용해 합성한 Si는 MACE:Si에 비해 균일한 공동, 작은 primary particle를 갖고 있어 전기화학적 특성이 우수할 것이라 기대되며, Cu 입자가 매우 작고 균일한 공동에 잘 분포되어 수명 특성 또한 매우 향상될 것으로 보인다. Magnesiothermic reduction 법으로 합성한 Si의 전기화학적 특성 또한 이미 보고된 바 있으나, 탄소 계 물질을 적용한 연구들 위주로 보고되어 있기 때문에 새롭게 구리 (Cu)를 적용하여 그 특성을 평가하고자 한다. [15-17,30]

3.2.1. Magnesiothermic reduction

Magnesiothermic reduction 법을 적용하기에 앞서 Stöber method로 실리카 (SiO_2)를 합성하였다. [38] 합성한 SiO_2 는 400 nm미만의 크기를 보였으며, 공기 분위기에서 600 °C, 2시간 동안 열처리하여 유기물을 제거한 후 환원에 사용하였다. Magnesiothermic reduction 법은 간단한 반면, 마그네슘 실리케이트 (MgO_3Si)가 합성되게 되면 이 부산물을 제거할 방법이 없어 조건 제어가 힘들다는 단점이 있다. [31,39] 그러나 Si와 Mg의 적정 비율, 그리고 적절한 열처리 온도 조건을 맞춰주면 그림 3.12과 같이 작고 균일한 공동을 갖는 mesoporous한 Si를 합성할 수 있다. 이렇게 합성한 Si를 mesoSi라 명명하였으며, 그림 3.13(a)에서 각 과정의 XRD를 통해 각 과정이 제대로 이루어 졌으며, 부산물 또한 잘 제거되었음을 확인할 수 있다. 또한, 그림 3.13 (b)에서 BET

분석 자료를 통해 비표면적이 매우 향상되었으며, 그
공동의 크기가 4 nm에서 peak을 보이는 것을 알 수 있다.

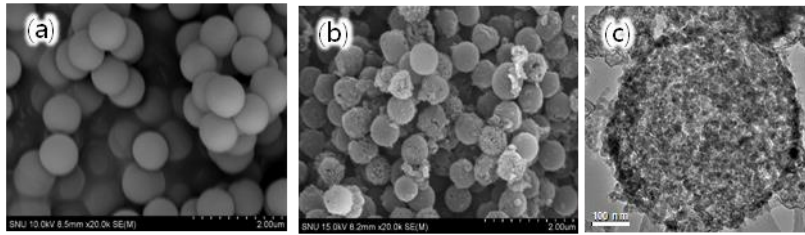


Figure 3.12 Magnesiothermic reduction 법.
 (a) 환원에 사용된 실리카 (SiO_2),
 (b) mesoSi의 SEM image, (c) mesoSi의 TEM image

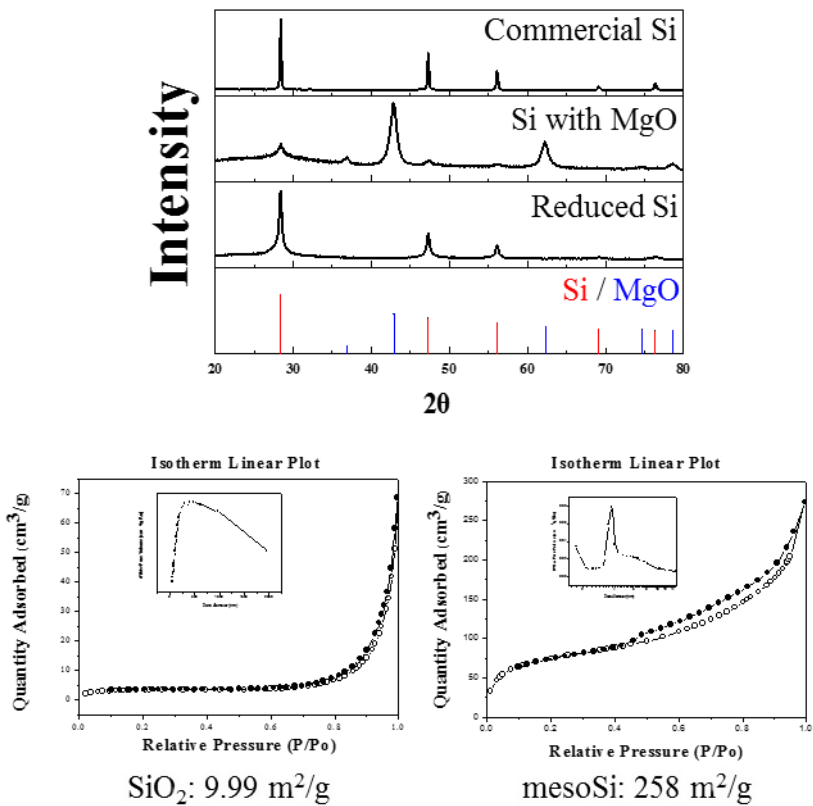


Figure 3.13 mesoSi의 물질 분석
 (a) XRD pattern, (b) BET analysis

3.2.2. 졸겔법 (sol-gel method)

MACE:Si에도 적용한 바와 같이, mesoSi에도 졸겔법으로 Si-Cu 복합제를 합성할 수 있다. 조건은 달라지지 않으며, mesoSi와 Cu 전구체를 무수 에탄올 용매에서 반응시킨 후, 수소 분위기에서 환원 열처리하여 mesoSi-Cu 복합제를 합성할 수 있다. 이 때, Cu 전구체는 앞서 비교 평가하였기 때문에 아세트산 구리만 사용하였다. 그림 3.14 (a)의 XRD를 통해 Cu가 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다. 그림 3.14 (b)는 조성 별 mesoSi-Cu 복합제의 SEM, SEM EDS 분석 자료이다. TEM image로 기존 mesoSi의 TEM image와 비교하여 Cu가 합성되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 50 %에 달하는 과다한 양의 Cu를 합성한 경우, Cu cluster가 mesoSi-Cu 복합제 외부에 형성된 것을 확인할 수 있다.

자세한 분석을 위하여, 적정 조성이라 판단되는 25 %

Cu를 함유한 mesoSi-Cu 복합제에 대한 TEM EDS 분석을 진행하였으며, 해당 image는 그림 3.15에 나와있다. 해당 TEM EDS에 따르면, Si가 잘 분포된 가운데, Cu의 EDS signal이 약한 peak이지만 구체를 따라 잘 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 더 정확한 분석을 위하여, 해당 시편을 FIB를 통해 반으로 갈라 그 내부를 관찰하고, 이에 대한 EDS 분석을 진행하였다. 그림 3.15에 따르면, TEM EDS 분석과는 다르게 Cu가 구체의 테두리를 따라 분포하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Cu가 mesoSi 내부까지 침투하지 못한 데에 따른 결과로 보인다.

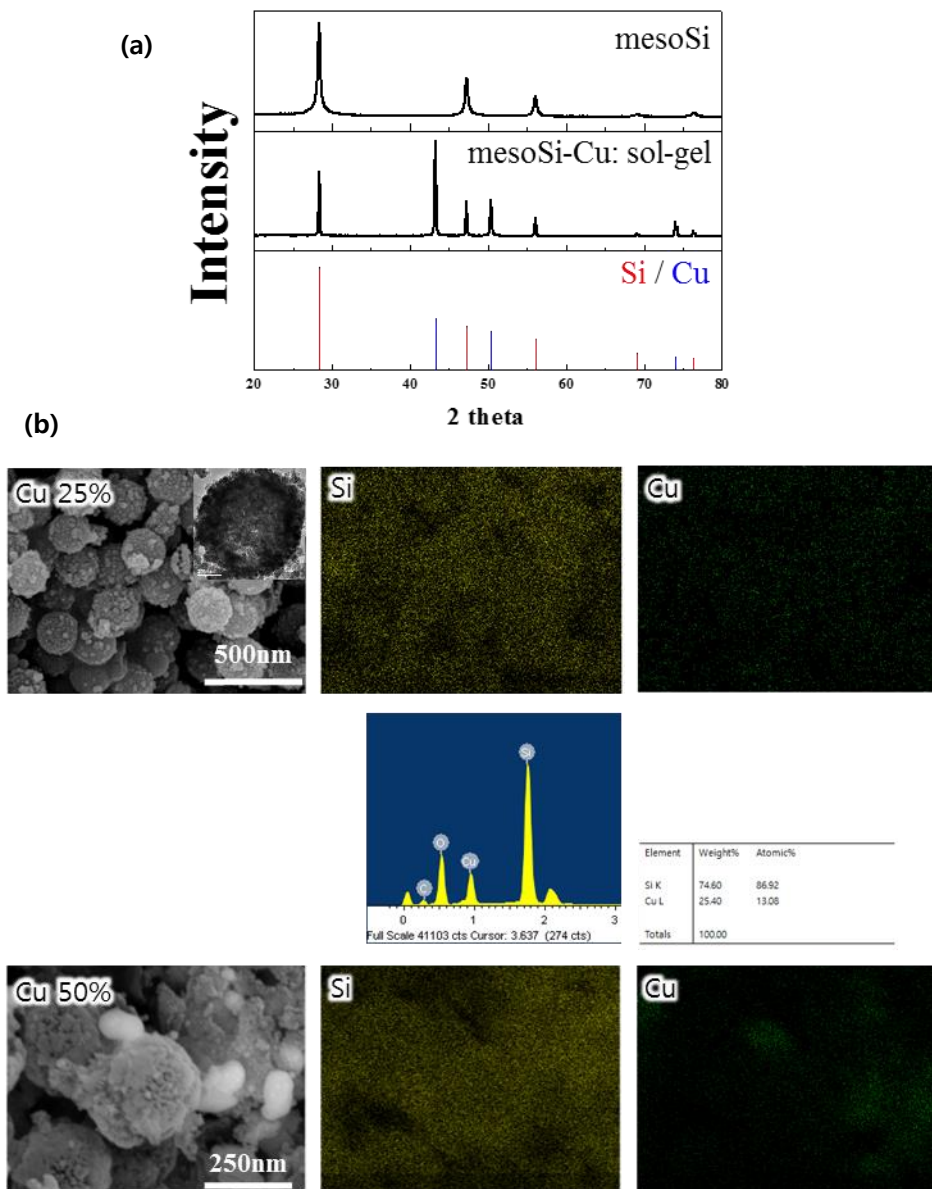


Figure 3.14 졸겔법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제.
(a) XRD pattern, (b) 조성 별 SEM, SEM EDS analysis

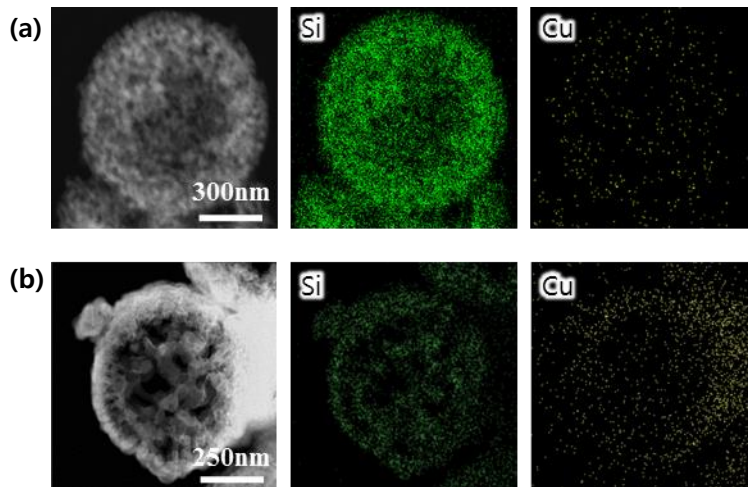


Figure 3.15 졸겔법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제의 TEM 분석 (a) TEM EDS, (b) FIB 시편의 TEM EDS

3.2.3. 무전해 도금법 (electroless deposition)

합성 방법이 매우 쉽고 조성 조절이 용이하다는 장점을 갖고 있는 졸겔법과는 다르게 무전해 도금법은 다양한 agent들이 필요하며, 조성 조절이 복잡하다는 단점을 갖고 있는 반면, Pd activation site가 미리 존재해 요철 (凹凸) 에도 Cu가 잘 합성될 수 있으며, 추가적인 열처리가 필요 없다는 장점이 있다. 무전해 도금법에 사용되는 각 물질들의 역할과 그 양은 Table 3.1에 수록하였다.

그림 3.16은 각 agent들의 조성들이 맞지 않았을 때의 mesoSi-Cu 복합제를 분석한 SEM image와 EDS signal이다. MesoSi 외부에 많은 입자들이 개별적으로 존재하는 것을 확인할 수 있으며, SEM EDS signal에도 Pd가 온전히 남아 있음을 확인할 수 있다. 즉, Pd의 양이 과다하였음을 알 수 있었으며, 이에 따라 Pd의 양을 조절하였다. 그림 3.17은 activation 과정 시 투입한 Pd source, $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 농도에

따른 SEM EDS 분석이다. 그림 3.17 (a)는 그림 3.16에 사용되기 전인 activated Si 상태이며, Pd source의 농도와 EDS signal의 Pd의 양이 비례하는 것을 알 수 있다. 그러나, Pd source의 양이 너무 적은 경우에는 sensitization에 사용되는 Sn의 peak이 남아 있는 것을 확인할 수 있는데, 이는 activation에 적용될 수 있는 Pd의 최소 양이 존재한다는 것을 뜻하며, sensitization 시의 Sn source의 농도를 같이 낮춰주더라도 일정 이상의 Pd는 필요하다는 것을 말한다. 이후의 모든 무전해 도금법은 그림 3.17 (b)의 activated Si를 사용하였다.

그림 3.18은 앞서 설명한 activated Si를 사용하여 합성한 mesoSi-Cu 복합체의 XRD, SEM, SEM EDS image이다. MesoSi가 Pd 입자들에 의해 activated 되었고, 다시 Pd peak이 사라지면서 mesoSi-Cu 복합체가 잘 합성된 것을 XRD를 통해서 확인할 수 있다. 줄겔법으로 합성한

mesoSi-Cu 복합제와 마찬가지로 과량의 Cu를 합성한 경우 mesoSi 외부에 Cu cluster가 개별적으로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 추가적으로 TEM EDS 분석과 FIB 작업을 통해 mesoSi-Cu 복합제 내부를 TEM EDS 분석한 것을 그림 3.19로 확인하였다. TEM EDS와 FIB 시편의 TEM EDS 모두 Cu 입자가 mesoSi 내부에 잘 분포하고 있는 것을 확인하였다. 그림 3.19 (c)는 무전해 도금법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제의 TEM DP image이다. 해당 image에서 Si와 Cu가 반응하여 silicide를 형성하지 않고, 각각이 Si와 Cu로서 존재하는 것을 확인할 수 있다.

그림 3.20에서는 mesoSi-Cu 복합제의 BET data 및 XRD를 나타내었다. BET data에서 기존의 SiO₂에 비해서는 매우 향상된, 그러나 mesoSi에 비해서는 매우 적어진 비표면적을 확인할 수 있으며, XRD를 통해 mesoSi 및 mesoSi-Cu 복합제가 잘 형성되었음을 알 수 있다. Cu의 함량이

늘어남에 따라 Cu의 diffraction peak이 더 sharp해지는데,
이것은 과량의 Cu가 존재함에 따라 외부에 더 큰 크기의
Cu가 형성되어 결정성이 더 강해지기 때문이다.

Agents		Concentration (g or ml)
Pd activation process		
Sensitization source	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05
pH agents	HCl	0.2
Activation source	$\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.015
Cu electroless plating		
Cu salts	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.8
pH stabilizer	Sodium citrate	3.6
Adhesion agents	Citric acid	5
pH agents	NH_4OH	8
pH-sensitive reduction agents	DMAB(Borane dimethylamine)	0.5
pH		8.5

Table 3.1 무전해 도금법에 사용되는 각 agents의 역할과 양

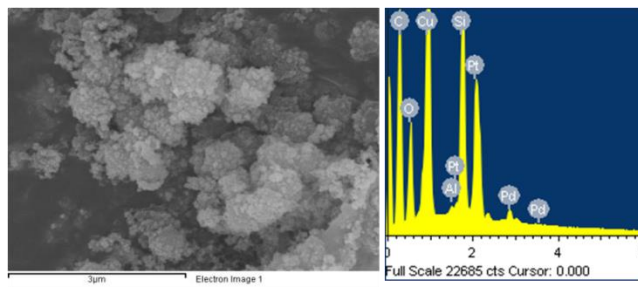
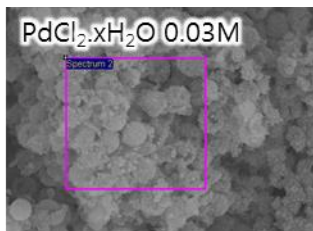
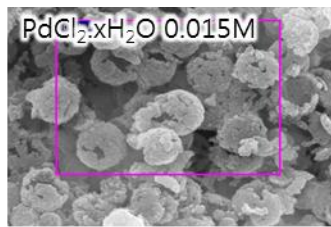


Figure 3.16 잘못된 조성의 무전해 도금법으로 합성된 mesoSi-Cu 복합제의 SEM, SEM EDS signal



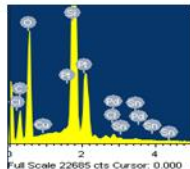
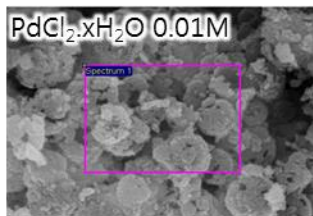
Standard :
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Pd Pd 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
Si K	94.32	98.43
Pd L	5.68	1.57
Totals	100.00	



Standard :
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Pd Pd 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
Si K	98.39	99.60
Pd L	1.60	0.40
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
C K	23.62	40.01
O K	28.88	36.73
Si K	29.04	21.03
Cl K	0.35	0.20
Cu L	-0.05	-0.02
Pd L	0.54	0.08
Sn L	1.41	0.25
Pt M	16.32	1.70
Totals	100.00	

Figure 3.17 Pd의 양에 따른 activated Si의 SEM EDS analysis

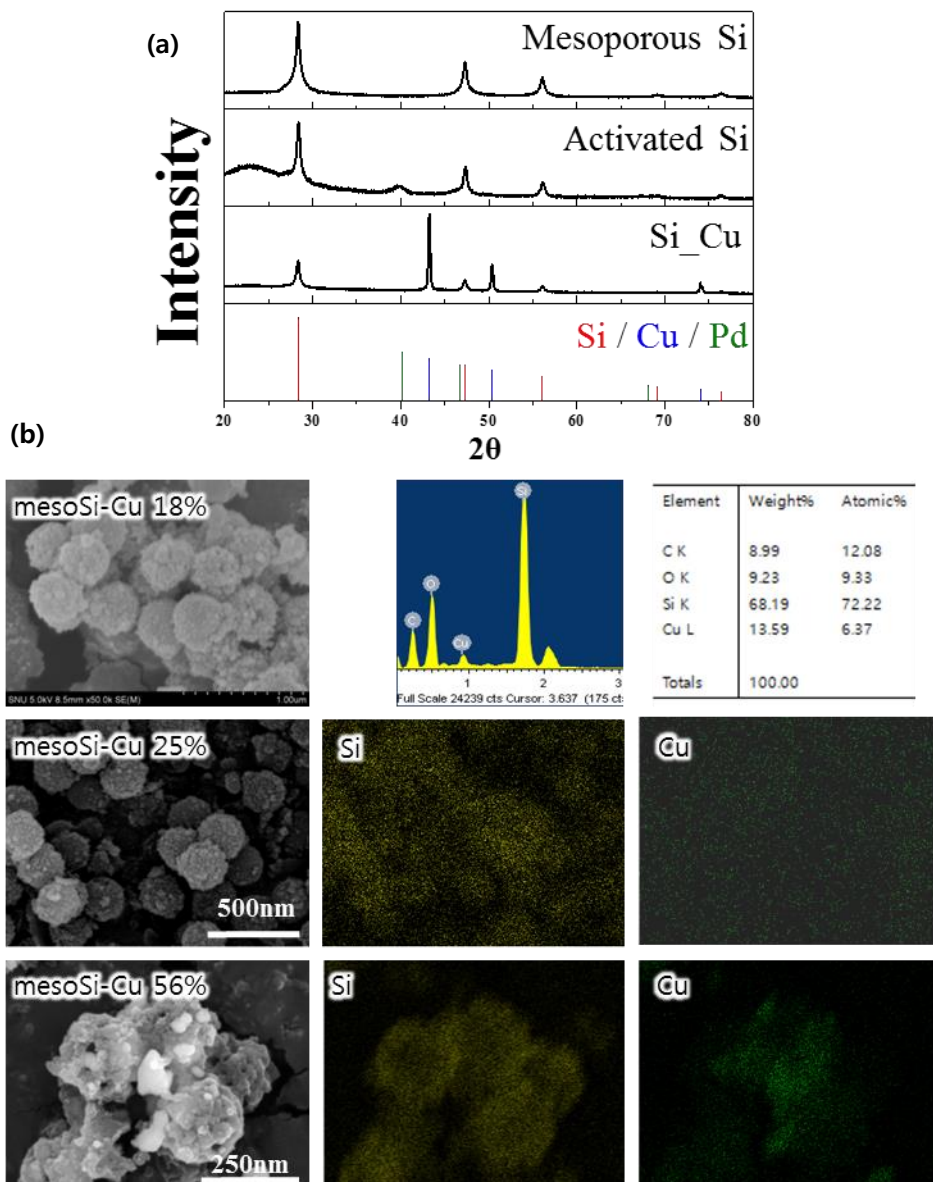


Figure 3.18 무전해 도금법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제
(a) XRD pattern, (b) SEM image, SEM EDS analysis

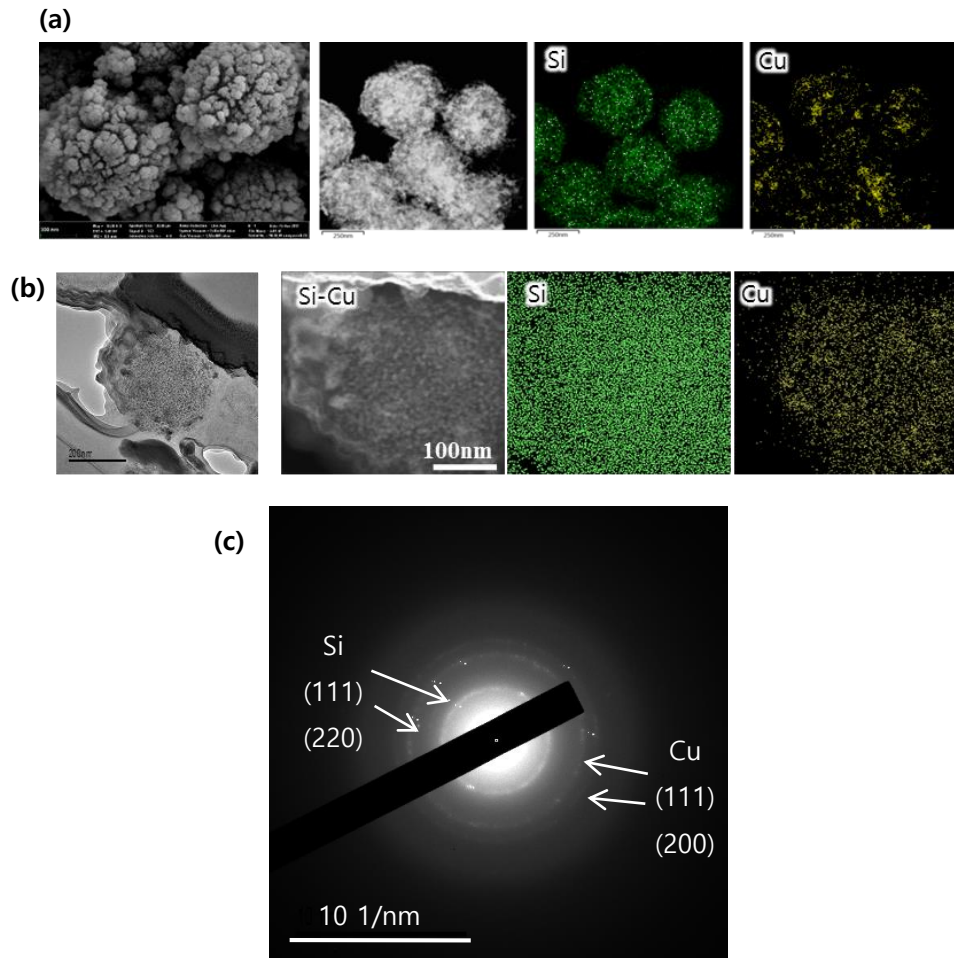


Figure 3.19 무전해 도금법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제의 TEM analysis (a) TEM EDS, (b) FIB 시편의 TEM EDS, (c) TEM diffraction pattern analysis

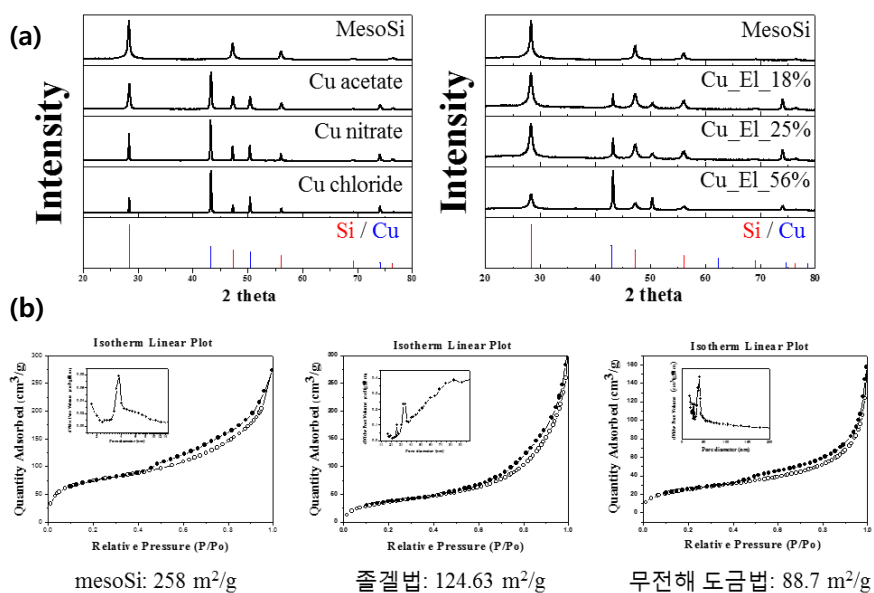


Figure 3.20 mesoSi-Cu 복합제의 특성 분석
(a) BET analysis, (b) XRD pattern

3.2.4. 전기화학 특성 평가

그림 3.21에서 mesoSi, mesoSi-Cu 복합제와 mesoSi에 카본을 코팅한 음극재의 사이클 특성을 비교하였다. 카본 코팅은 MACE:Si와 마찬가지로 glucose를 hydrothermal 법으로 180 °C, 3시간 동안 반응하여 코팅한 후, 질소 분위기, 800 °C에서 2시간 동안 반응하여 합성하였다. 1000 mAh g⁻¹의 속도로 200 사이클에 걸쳐 사이클 테스트를 진행한 결과, 그림 3.21 (a)에서 무전해 도금법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제의 수명 특성을 Cu의 농도에 따라 비교하였다. MesoSi가 80.07%의 초기 효율을 보이며 50 사이클 이전에 용량이 급격하게 감소하는 반면, mesoSi-Cu 복합제는 수명 특성이 유지되는 동시에 Cu의 농도가 적을 수록 그 용량이 높아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 Cu의 함량이 늘어날 수록 잉여 Cu 입자 또는 cluster가 반응에 참여하지 않고, mesoSi의 부피 팽창을 억제하거나 전기

전도도를 향상시키는 데에도 영향을 못 미치기 때문이다.

그림 3.21(b)에서는 mesoSi, mesoSi-Cu 복합제와 mesoSi에 카본을 코팅한 음극재의 사이클 특성을 비교하였고, 졸겔법으로 합성한 복합제와 무전해 도금법으로 합성한 복합제를 구분하였다. 또한, 무전해 도금법으로 합성한 복합제의 충/방전 효율도 나타내었다. 1000 mAh g⁻¹의 속도로 측정한 사이클 테스트에서 무전해 도금법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제의 수명 특성이 가장 우수하였으며, 85.65%의 높은 초기 효율을 보였다. 이는 51.7%의 낮은 초기 효율을 보인 카본 코팅된 mesoSi에 비해 매우 높은 수치이며, 그림 3.21(c)에서 비교한 고전류 특성에서도 무전해 도금법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제가 더 우수한 특성을 보였다. 이는 그림 3.22(a)에서 EIS 분석을 통해 그린 Nyquist plot에서 낮은 frequency 대역의 slope를 토대로 각 음극재의 구조적 안정성 및 리튬 이온의 mass transfer의 차이가 나타나기

때문이다. 그림 3.22 (b)는 무전해 도금법으로 합성한 mesoSi-Cu 복합제의 사이클 테스트 전, 5번째 사이클 후, 200번째 사이클 후의 Nyquist plot이다. 사이클 테스트가 진행됨에 따라, 매우 적은 양의 저항이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 그림 3.21 (a)에 나타난 바와 같이 해당 복합제의 안정적인 수명 특성과 일치하는 결과이며, 다공성 Si 내부에 Cu 입자들이 잘 형성되어 Si의 부피 팽창을 매우 효과적으로 억제하기 때문이다.

그림 3.23에서 각 음극재의 사이클 테스트 이후의 활물질의 SEM image를 비교하였다. MesoSi는 본연의 구조를 찾을 수 없을 정도로 구조의 변형이 이미 많이 일어나 있는 것을 볼 수 있는 반면, mesoSi-Cu복합제, 특히 무전해 도금법으로 합성한 복합제 활물질은 본래의 형태를 잘 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다. 카본 코팅된 mesoSi는 이와는 다른 형태를 보이고 있는데,

mesoSi가 부워져 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 카본 코팅이 mesoSi가 반복된 부피팽창으로 인해 porosity가 메워져 가는 현상은 막아주지만 구조적 안정성이 mesoSi-Cu 복합제에 비해 떨어진다는 것을 뜻한다.

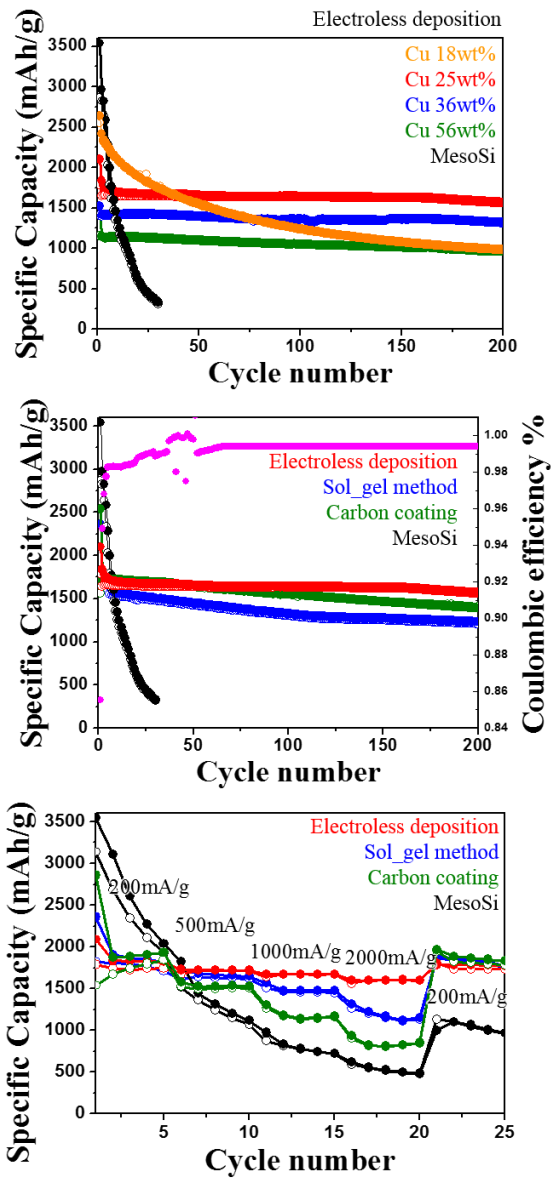


Figure 3.21 mesoSi-Cu 복합제의 전기화학 특성 평가
 (a) Cu의 농도 별 cycle test, (b) 합성 방법에 따른 cycle test,
 (c) rate performance

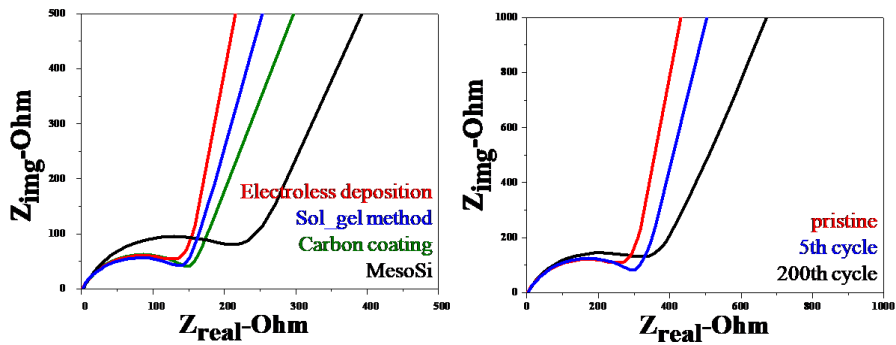


Figure 3.23 mesoSi-copper 복합제의 EIS 분석 (a) mesoSi, mesoSi-Cu 복합제, carbon-코팅된 mesoSi의 Nyquist plot, (b) mesoSi-Cu 복합제의 cycle test 전, 5번째, 200번째 사이클 후의 Nyquist plot

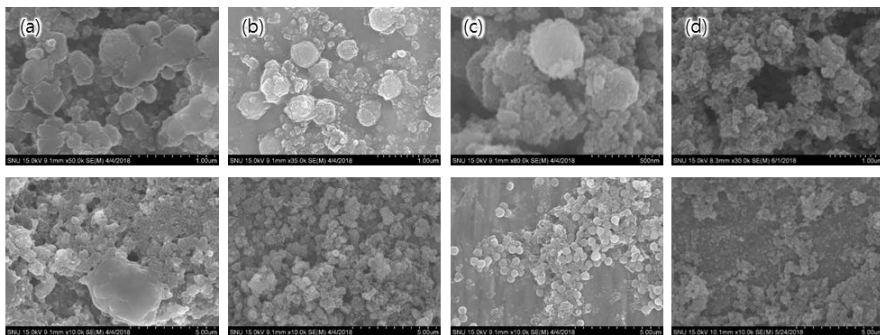


Figure 3.23 mesoSi-Cu 복합제의 cycle test 이후 활물질의 SEM image

Chapter 4. 결론

Si의 과도한 부피 팽창과 낮은 전기전도도를 개선하기 위하여 3D 다공성 Si와 구리 (Cu)의 복합제를 합성하였다. 3D 다공성 Si는 1차상의 크기와 공동의 크기를 조절할 수 있어 그 특성 제어가 가능하며, 공동을 부피 팽창을 수용하는 목적으로, 또는 반응하지 않는 물질로 채워 부피 팽창을 억제하는데 활용할 수 있다는 장점이 있다. Si 합금 음극재는 사용되는 금속이 리튬과 반응하지 않고, 전기 전도도가 높으며, 기계적 강도가 높아 음극재의 초기 효율, 고 전류 특성 및 구조적 안정성이 향상될 수 있다는 장점을 갖고 있다. 이에 본 연구에서는 3D 다공성 Si와 리튬과 반응하지 않는 Cu를 사용하여 Si-Cu 복합제를 합성하고, 그 특성을 평가하였다.

Metal assisted chemical etching 법을 사용하여 3D

다공성 Si를 합성하였고, 졸겔법으로 다공성 Si에 Cu를 적용하여 복합제를 합성하였다. 합성된 복합제의 BET 및 XRD 분석을 통하여 다공성과 상 분석을 진행하였고, 사이클 테스트 및 고 전류 특성을 비교 분석하였다. 다양한 Cu 전구체와 Cu 농도를 사용하여 복합제를 합성하였고, 해당 복합제 들에 대한 구조와 상 분석을 통해 최적화된 MACE:Si-Cu 복합제는 향상된 수명 특성과 월등한 초기 효율을 보였으나, MACE:Si가 보이는 구조적 한계로 인하여 고 전류 특성이 카본 코팅된 MACE:Si보다 더 낮은 현상을 보였다.

따라서, Si-Cu 복합제의 구조적 안정성을 향상시키기 위한 방법으로, Cu의 분포가 더 균일하게 이루어 질 수 있는 구조를 얻기 위해 magnesiothermic reduction 법을 적용하여 mesoporous한 Si를 합성하였다. 이 mesoSi에 졸겔법과 무전해 도금법을 통해 mesoSi-Cu 복합제를

합성하였다. 무전해 도금법을 mesoporous한 분말에 적용하여 activation 반응 조건을 조절하였고, Pd activation site의 존재로 인해 Cu가 매우 균일하게 Si의 mesopores 내부에 분포하는 것을 확인하였으며, 이는 해당 복합체의 향상된 수명 특성, 초기 효율, 그리고 고 전류 특성으로 이어졌다. 카본 코팅된 mesoSi보다 모든 면에서 우월한 특성을 보였으며, 이는 앞서 설명한 Cu의 균일한 분포로 인해 의도했던 Cu의 높은 전기 전도도와 구조적 안정성을 모두 확보할 수 있었기 때문으로 보인다.

본 연구에서는 MACE:Si-Cu 복합체의 경우 100 mA g⁻¹의 속도에서 90.09 %의 초기 효율 및 100 사이클 동안 1500 mAh g⁻¹ 이상의 용량을 나타냈으며, mesoSi-Cu 복합체의 경우 1000 mA g⁻¹의 속도에서 85.65 %의 초기 효율을 보이며 200 사이클 동안 1565 mAh g⁻¹ 이상의 용량을 유지하였다.

References

1. Taracson, J. M. and Armand, M. (2001). Issues and challenges facing lithium ion batteries. *Nature*, 414, 359-367.
2. Park, C. M., Kim, J. H., Kim, H. and Sohn, H. J. (2010). Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Chemical Society Reviews*, 39(8), 3115-3141.
3. Wu, H. and Cui, Y. (2012). Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today*, 7(5), 414-429.
4. Liang, J., Li, X., Hou, Z., Zhang, W., Zhu, Y. and Qian, Y. (2016). A deep reduction and partial oxidation strategy for fabrication of mesoporous Si anode for lithium ion batteries. *ACS nano*, 10(2), 2295-2304.
5. Lee, J. K., Oh, C., Kim, N., Hwang, J. Y. and Sun, Y. K. (2016). Rational design of silicon-based composites for high-energy storage devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(15), 5366-5384.
6. Chae, S., Ko, M., Kim, K., Ahn, K. and Cho, J. (2017). Confronting issues of the practical implementation of Si anode in high-energy lithium-ion batteries. *Joule*, 1(1), 47-60.

7. Lin, Y. M., Klavetter, K. C., Abel, P. R., Davy, N. C., Snider, J. L., Heller, A. and Mullins, C. B. (2012). High performance silicon nanoparticle anode in fluoroethylene carbonate-based electrolyte for Li-ion batteries. *Chemical communications*, 48(58), 7268-7270.
8. Yao, Y., McDowell, M. T., Ryu, I., Wu, H., Liu, N., Hu, L. and Cui, Y. (2011). Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life. *Nano letters*, 11(7), 2949-2954.
9. Chockla, A. M., Klavetter, K. C., Mullins, C. B. and Korgel, B. A. (2012). Tin-seeded silicon nanowires for high capacity Li-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 24(19), 3738-3745.
10. Zhao, G., Meng, Y., Zhang, N. and Sun, K. (2012). Electrodeposited Si film with excellent stability and high rate performance for lithium-ion battery anodes. *Materials Letters*, 76, 55-58.
11. Chen, S., Chen, Z., Luo, Y., Xia, M. and Cao, C. (2017). Silicon hollow sphere anode with enhanced cycling stability by a template-free method. *Nanotechnology*, 28(16), 165404.
12. Luo, W., Chen, X., Xia, Y., Chen, M., Wang, L., Wang, Q. and Yang, J. (2017). Surface and Interface Engineering of Silicon-Based Anode Materials for Lithium-Ion

13. Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., De Boor, J. and Gösele, U. (2011). Metal-assisted chemical etching of silicon: a review. *Advanced materials*, 23(2), 285-308.
14. Ge, M., Rong, J., Fang, X., Zhang, A., Lu, Y. and Zhou, C. (2013). Scalable preparation of porous silicon nanoparticles and their application for lithium-ion battery anodes. *Nano Research*, 6(3), 174-181.
15. Fang, S., Tong, Z., Nie, P., Liu, G. and Zhang, X. (2017). Raspberry-like Nanostructured Silicon Composite Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 9(22), 18766-18773.
16. Gao, P., Tang, H., Xing, A. and Bao, Z. (2017). Porous silicon from the magnesiothermic reaction as a high-performance anode material for lithium ion battery applications. *Electrochimica Acta*, 228, 545-552.
17. Lee, J. K., Oh, C., Kim, N., Hwang, J. Y. and Sun, Y. K. (2016). Rational design of silicon-based composites for high-energy storage devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(15), 5366-5384.
18. Li, Y., Yan, K., Lee, H. W., Lu, Z., Liu, N. and Cui, Y. (2016). Growth of conformal graphene cages on micrometre-sized silicon particles as stable battery anodes. *Nature*

Energy, 1(2), 15029.

19. Liu, N., Lu, Z., Zhao, J., McDowell, M. T., Lee, H. W., Zhao, W. and Cui, Y. (2014). A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nature nanotechnology*, 9(3), 187.
20. Bogart, T. D., Oka, D., Lu, X., Gu, M., Wang, C. and Korgel, B. A. (2013). Lithium ion battery performance of silicon nanowires with carbon skin. *Acs Nano*, 8(1), 915-922.
21. Song, H., Wang, H. X., Lin, Z., Jiang, X., Yu, L., Xu, J. and Pan, L. (2016). Highly Connected Silicon–Copper Alloy Mixture Nanotubes as High-Rate and Durable Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 26(4), 524-531.
22. Chae, S., Ko, M., Park, S., Kim, N., Ma, J. and Cho, J. (2016). Micron-sized Fe–Cu–Si ternary composite anodes for high energy Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 9(4), 1251-1257.
23. Cheng, X. W., Zhao, D. L., Wu, L. L., Ding, Z. W., Hu, T. and Meng, S. (2018). Core-shell structured Si@ Ni nanoparticles encapsulated in graphene nanosheet for lithium ion battery anodes with enhanced reversible capacity and cyclic performance. *Electrochimica Acta*, 265, 348-354.

24. Zhang, W. J. (2011). A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(1), 13-24.
25. Poizot, P. L. S. G., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. and Tarascon, J. M. (2000). Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 407(6803), 496.
26. Dalavi, S., Guduru, P. and Lucht, B. L. (2012). Performance enhancing electrolyte additives for lithium ion batteries with silicon anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(5), A642-A646.
27. 3M, (2016). Lithium Ion Battery Materials. Retrieved from
<http://multimedia.3m.com/mws/media/7721160/3m-battery-materials-silicon-alloy-anode-presentation.pdf>
28. Marinaro, M., Yoon, D. H., Gabrielli, G., Stegmaier, P., Figgemeier, E., Spurk, P. C. and Wohlfahrt-Mehrens, M. (2017). High performance 1.2 Ah Si-alloy/Graphite|LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ prototype Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 357, 188-197.
29. Bang, B. M., Lee, J. I., Kim, H., Cho, J. and Park, S. (2012). High-Performance Macroporous Bulk Silicon Anodes Synthesized by Template-Free Chemical Etching. *Advanced Energy Materials*, 2(7), 878-883.

30. Wang, W., Favors, Z., Li, C., Liu, C., Ye, R., Fu, C. and Ozkan, C. S. (2017). Silicon and carbon nanocomposite spheres with enhanced electrochemical performance for full cell lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 7, 44838.
31. Won, H., Ju, J. and Kim, D. H. (2016). Nanostructured Silicon Anodes Fabricated by Using Magnesiothermic Reduction for Lithium-ion Batteries *New Physics: Sae Mulli*, 66(2), 140-144.
32. Deng, L., Wu, Z. Y., Yin, Z. W., Lu, Y. Q., Huang, Z. G., You, J. H. and Sun, S. G. (2018). High-performance SiMn/C composite anodes with integrating inactive Mn_4Si_7 alloy for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 260, 830-837.
33. Cheng, Y., Yi, Z., Wang, C., Wang, L., Wu, Y. and Wang, L. (2016). Influence of copper addition for silicon-carbon composite as anode materials for lithium ion batteries. *Rsc Advances*, 6(62), 56756-56764.
34. Kim, J. W., Ryu, J. H., Lee, K. T. and Oh, S. M. (2005). Improvement of silicon powder negative electrodes by copper electroless deposition for lithium secondary batteries. *Journal of Power sources*, 147(1-2), 227-233.
35. Yi, R., Dai, F., Gordin, M. L., Chen, S. and Wang, D. (2013). Micro-sized Si-C composite with interconnected nanoscale building blocks as high-

- performance anodes for practical application in lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 3(3), 295-300.
36. Kobayashi, Y., Shirochi, T., Yasuda, Y. and Morita, T. (2012). Metal-metal bonding process using metallic copper nanoparticles prepared in aqueous solution. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 33, 50-55.
37. Hu, Y. S., Demir-Cakan, R., Titirici, M. M., Müller, J. O., Schlögl, R., Antonietti, M. and Maier, J. (2008). Superior storage performance of a Si@SiO_x/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(9), 1645-1649.
38. Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, 26(1), 62-69.
39. Davis, S. C. (2012). *Stress and microstructural evolution during shape-preserving silica magnesiothermic reduction* (Doctoral dissertation, Georgia Institute of Technology).

Abstract

Due to the increasing demands of portable electronic devices, electric vehicles and renewable energy storage system, lithium ion batteries (LIBs) require high-energy density, larger specific capacity and long-life. Graphite powders have currently been used as anode materials for commercial LIBs. However, graphite shows low theoretical capacity (372 mAhg^{-1}) which is not satisfactory for use in such applications.

Therefore, Si, Ge and the other alloying materials have been studied as anode materials for LIBs because of their high theoretical specific capacities. Among these, Si has a high theoretical specific capacity (3579 mAh g^{-1} for $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$), relatively low discharge potential ($\sim 0.4 \text{ V}$ vs. Li^+/Li), abundance in nature and environmentally benign properties. In spite of the advantages of Si, Si-based anodes in LIBs

show the large volume change ($\sim 300\%$) during lithiation and delithiation process and instability of the solid electrolyte interphase (SEI), which leads to its poor cyclability and low electrical conductivity. Thus, Si-based anodes cannot meet the criterion for commercial applications.

Researchers have been suggested various strategies in order to solve the above problems of Si-based anode materials. Si nanostructures such as nanoparticles, nanowires and nanotubes have been designed and reported due to the fact that nano-sizing of Si may leads to not only reducing fracture which comes from volume expansion of Si but also fastening kinetic of Si during lithiation/delithiation process. Among many different Si structures, 3D porous silicon structures have been studied a lot because their homogeneous porosity and thin wall thickness can accommodate the volume expansion of silicon and shorten lithium ions' diffusion

path during lithiation/delithiation process, therefore cyclability and rate performance of the anode materials can be enhanced. Various methods have been reported to fabricate 3D porous Si such as metal-assisted chemical etching (MACE) and magnesiothermic reduction.

Restraining contact between Si-based materials and electrolyte is one of the most efficient ways to inhibit extreme amount of SEI layer. The carbon coating or composite grant better electrical conductivity and constrain contact with electrolyte which restrict formation of excessive SEI layer. However, carbon materials in Si-C composite or coating anode materials also participate in lithiation/delithiation process, therefore lithium ions will be captured in amorphous carbon during cycling leading to a low initial coulombic efficiency. Si-metal alloys have been adopted as inactive layers in silicon-based anode materials to deal with this issue. Applying inactive alloy to Si-based

anode materials helps buffering the volume expansion of Si and enhances the electrical conductivity of the anode materials. Various methods such as mechanical milling, thermal reduction, arc melting and spray drying have already been applied to fix the problems of both Si-based anode materials and carbon coating.

In this work, we synthesized porous Si and Cu composite. Porous Si materials were prepared by a MACE method of micro-sized Si and a magnesiothermic reduction of SiO_2 spheres. MACE method of micro-sized Si provides a high initial coulombic efficiency due to its high tap density and size. Magnesiothermic reduction of SiO_2 spheres provides homogeneous distribution of Si primary particles and Cu particles due to its mesoporosity. Sol-gel method and electroless deposition method were applied to form Si-Cu composite. While sol-gel method is one of the simplest method to form Cu particle onto Si, electroless deposition can provide homogeneous

distribution of Cu due to Pd activation sites. Moreover, Cu particles in mesoporous Si inhibit contact with electrolyte and thus the mesoporous Si and Cu composite will have less SEI layers than expected. The as-synthesized mesoporous Si-Cu composite spheres show excellent initial coulombic efficiency, rate performance and enhanced cycling stability. The porous Si-Cu composite using micro-sized Si demonstrated as high 1500 as mAh g⁻¹ over 100 cycle at current density 100 mA g⁻¹ and the mesoporous Si-Cu composite from the magnesiothermic reduction demonstrated as high as 1568 mAh g⁻¹ over 200 cycle at current density 1000 mA g⁻¹.

Keywords: Lithium ion battery, Silicon (Si), Anode, Composite, alloy, metal assisted chemical etching, magnesiothermic reduction, electroless deposition

Student Number: 2016-20766